

PCT/JP2004/011334

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.2004

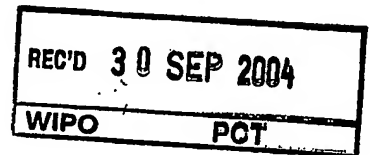
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月 7日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-289309  
[ST. 10/C]: [JP2003-289309]

出 願 人  
Applicant(s): 新日鐵化学株式会社  
パイオニア株式会社

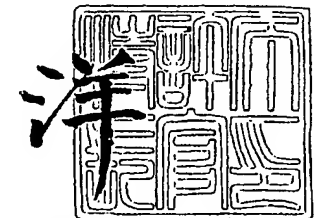


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2004年 9月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3083651

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SAP389  
【提出日】 平成15年 8月 7日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/14  
C09K 11/06

【発明者】  
【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内  
【氏名】 松尾 真嗣

【発明者】  
【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内  
【氏名】 宮崎 浩

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県鶴ヶ島市富士見 6 丁目 1 番 1 号 パイオニア株式会社総合研究所内  
【氏名】 辻 大志

【特許出願人】  
【識別番号】 000006644  
【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 000005016  
【氏名又は名称】 パイオニア株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100082739  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】  
【識別番号】 100087343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】  
【識別番号】 100088203  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 佐野 英一

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 011970  
【納付金額】 21,000円

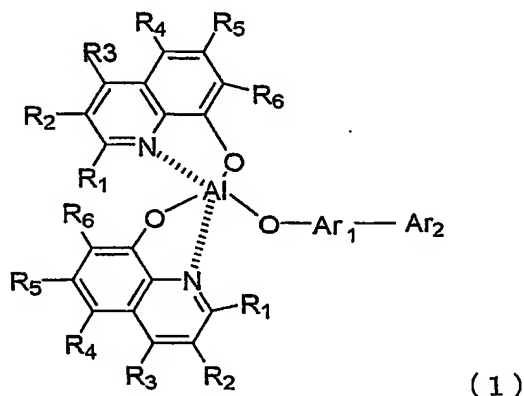
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9720598  
【包括委任状番号】 9712315

## 【書類名】 特許請求の範囲

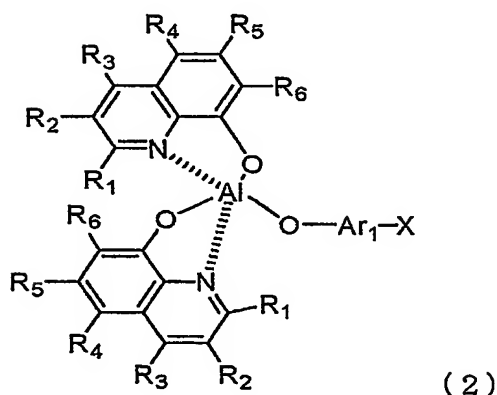
## 【請求項 1】

一般式 (1) で表されるアルミニウムキレート錯体において、不純物として一般式 (2) で表される化合物の量が 350 wtppm 以下であることを特徴とする有機 EL 材料用のアルミニウムキレート錯体。

## 【化 1】



## 【化 2】



(式 (1) 及び (2) において、Ar<sub>1</sub> は 1～2 環のアリーレン基であり、Ar<sub>2</sub> は 1～2 環のアリール基であり、Ar<sub>1</sub> と Ar<sub>2</sub> に含まれる芳香族環の合計数は 2～3 環であり、これらの芳香族環は相互に縮合していてもよい。R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub> は独立に、水素又は炭素数 1～8 の炭化水素基を示す。)

## 【請求項 2】

式 (1) 及び (2) の Ar<sub>1</sub> がナフチレン基又はフェニレン基、式 (1) の Ar<sub>2</sub> がフェニル基、式 (2) の X が Br、Cl 又は I である請求項 1 記載のアルミニウムキレート錯体。

## 【請求項 3】

アルミニウムイソプロポキシドにキノリノール誘導体と HO-Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>2</sub> で表されるフェノール性化合物を順次反応させて請求項 1 に記載のアルミニウムキレート錯体を製造する方法において、キノリノール誘導体及びフェノール性化合物に含有される HO-Ar<sub>1</sub>-X で表される化合物の量が 350 wtppm 以下になるように精製した後、反応に供することを特徴とするアルミニウムキレート錯体の製造方法。

## 【請求項 4】

アルミニウムイソプロポキシドにキノリノール誘導体と HO-Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>2</sub> で表されるフェノール性化合物を順次反応させて請求項 1 に記載のアルミニウムキレート錯体を製造する方法において、反応で得られた一般式 (2) で表される化合物の量が 350 wtppm 以上の粗アル

ミニウムキレート錯体を昇華精製することによりハロゲン化物の量が350wtppm以下になるまで精製することを特徴とするアルミニウムキレート錯体の製造方法。

【請求項5】

$\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2\text{-H}$ で表されるフェノール性化合物が、 $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ で表される化合物と $(\text{Ar}_2)_a\text{-Y}$ （但し、YはCu、X、Li、 $\text{B(OH)}_2$ 、 $\text{MgX}$ 、 $\text{ZnX}$ 、 $\text{SnMe}_3$ を示し、Xはハロゲンを示し、aは1～10の整数を示す）で表される化合物とを反応させて得られたものである請求項3又は4に記載のアルミニウムキレート錯体の製造方法。

【請求項6】

反応で得られた $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2\text{-H}$ で表されるフェノール性化合物を再結晶精製し、且つ、これを用いて得られたアルミニウムキレート錯体を昇華精製する請求項3～5のいずれかに記載のアルミニウムキレート錯体の製造方法。

【請求項7】

陽極と陰極の間に有機化合物からなる発光層を含む有機EL素子において、前記発光層がホスト材料として請求項1又は2に記載のアルミニウムキレート錯体と、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金若しくは金から選ばれるりん光性有機貴金属錯体化合物を含むことを特徴とする有機EL素子。

【請求項8】

一般式(2)で表される化合物の量が350ppm以下となるように品質管理され、生産、出荷又は使用段階で、この量を測定管理されていることを特徴とする請求項1に記載の有機EL材料用のアルミニウムキレート錯体。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】有機EL材料用のアルミニウムキレート錯体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）及びその発光層等に含有させる材料としてのアルミニウムキレート錯体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、有機材料を用いたディスプレイパネルを構成する各有機EL素子は、表示面としてのガラス基板上に、透明電極としての陽極、有機発光層を含む複数の有機材料層、金属電極からなる陰極を、順次、薄膜として積層した構造を有している。有機材料層には、有機発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層、などの正孔輸送能を持つ材料からなる層や、電子輸送層、電子注入層などの電子輸送能を持つ材料からなる層などが含まれ、これらが設けられた構成の有機EL素子も提案されている。電子注入層には無機化合物も含まれる。

## 【0003】

有機発光層並びに電子あるいは正孔の輸送層の積層体の有機EL素子に電界が印加されると、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入される。有機EL素子は、この電子と正孔が有機発光層において再結合し、励起子が形成され、それが基底状態に戻るときに放出される発光を利用したものである。発光の高効率化や素子を安定駆動させるために、発光層に色素をゲスト材料としてドープすることもある。

## 【0004】

近年、発光層に蛍光材料の他に、りん光材料を利用することも提案されている。有機EL素子の発光層において、電子と正孔の再結合後の一重項励起子と三重項励起子の発生確率が1:3と考えられており、三重項励起子によるりん光をも利用した素子のほうが一重項励起子による蛍光を使った素子の3~4倍の発光効率の達成が考えられているためである。

## 【0005】

一方、有機EL素子の低電力性、発光効率の向上と駆動安定性を向上させるために、有機発光層から陰極の間に有機発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロッキング層を設けることが提案されている。この正孔ブロッキング層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、電子との再結合確立を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としてフェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体が有効であると報告されている。

## 【0006】

【特許文献1】特開4-206685号公報

【特許文献2】特開2001-237079号公報

【特許文献3】特開2001-284056号公報

## 【0007】

特許文献1には、オキシキノリン化合物とフェノール性化合物とのアルミニウム錯体（以下、A1Q2ORという）が、ブルー放出性発光材料としての有機EL材料として、有用であることが報告されている。このA1Q2ORは、2分子の8-オキシキノリン化合物と1分子のフェノール性化合物とが、1つのアルミニウム原子と錯体を形成した構造を有する。特許文献1では、A1Q2ORを電子輸送層に存在させ、発光させる例を開示している。

## 【0008】

特許文献2には、正孔阻止層にA1Q2ORを存在させたりん光発光又は蛍光発光の有機EL素子が報告されている。また、特許文献3には、りん光材料を含む発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設け、これにA1Q2ORを存在させたりん光発光有機EL素子が報告されている。

## 【0009】

特許文献2及び3においては、A1Q2ORの具体例として、オキシキノリン化合物が2-メチ

ル-8-オキシキノリンであり、フェノール性化合物が4-フェニルフェノールである化合物から得られる (1, 1'-ビフェニル)-4-オラート)ビス(2-メチル-8-キノリノラート-N1, 08)アルミニウム (以下、BAIqという) を例示している。しかし、BAIqは耐久性には優れるが、十分にIpが大きくないため正孔プロッキング能が劣るという欠点がある。このため、正孔阻止層としてBAIqを、電子輸送層としてtris(8-hydroxyquinolato N1, 08)aluminium (以下、Alq3という) を用いた場合は、電子輸送層が発光してしまう。赤色のりん光発光を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子においては、Alq3の発光 (緑色) は色度劣化につながる。そこで、りん光材料をゲスト材料に用いた発光層を有する有機EL素子において、ホスト材料にAlQ20Rを用い、良好な発光特性を維持したまま、長駆動寿命化を達成が可能である場合があることが見出された。

#### 【0010】

しかし、AlQ20Rを使用した素子において、寿命上のバラツキが大きいことが実用化上の大きな障害となっており、その寿命のバラツキの原因について全く解明されていなかった。従って、信頼性高く実用素子を製造する上で不可欠な材料の管理指標は勿論のこと、寿命改善の指標さえ検討がつかないという状態であった。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明の目的は、AlQ20Rを材料として含む有機EL素子において、素子寿命に影響を及ぼす原因を解明し、解決手段を提供し、更には信頼性高く実用素子を製造する上で不可欠な材料の管理指標を与えることにより、有機EL素子として優れた機能を発現せしめ、その上特に経時的発光強度の劣化が少なく、且つ信頼性にも優れた、実用レベルに耐え得る高品質の有機EL材料及びこれを使用した有機EL素子を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

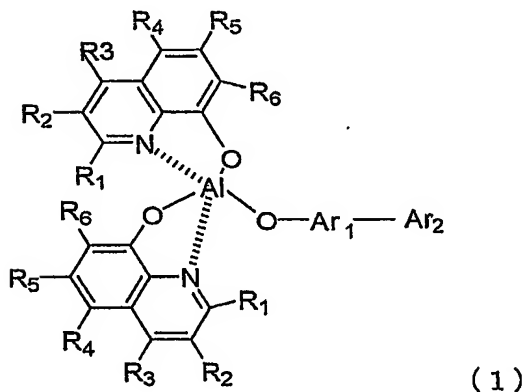
#### 【0012】

本発明者らは、実用に耐え得るAlQ20Rからなる有機EL材料の開発において鋭意検討した結果、通常の方法により調製されたAlQ20Rには特徴的な不純物が含まれることを見出し、これら不純物の含有量と有機EL素子の耐久性との関連性を明らかにすることにより、本発明を完成するに至った。

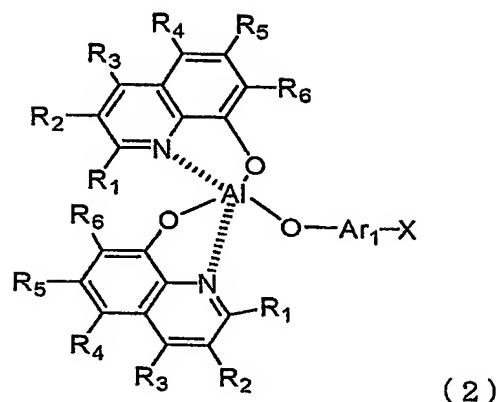
#### 【0013】

本発明は、一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体において、不純物として一般式(2)で表される化合物の量が350ppm (ppmはwtppmである。以下、同じ。)以下であることを特徴とする有機EL材料用のアルミニウムキレート錯体である。

#### 【化1】



## 【化 2】



(式 (1) 及び (2) において、 $Ar_1$  は 1～2 環のアリーレン基であり、 $Ar_2$  は 1～2 環のアリール基であり、 $Ar_1$  と  $Ar_2$  に含まれる芳香族環の合計数は 2～3 環であり、これらの芳香族環は相互に縮合していてもよい。 $R_1 \sim R_6$  は独立に、水素又は炭素数 1～8 の炭化水素基を示す。)

ここで、式 (1) 及び (2) の  $Ar_1$  がナフチレン基又はフェニレン基、式 (1) の  $Ar_2$  がフェニル基、式 (2) の  $X$  が  $Br$ 、 $I$  又は  $Cl$  であることが好ましい例として挙げられる。

## 【0014】

また、本発明は、アルミニウムイソプロポキシドにキノリノール誘導体と  $HO-Ar_1-Ar_2$  で表されるフェノール性化合物を順次反応させて請求項 1 に記載のアルミニウムキレート錯体を製造する方法において、キノリノール誘導体及びフェノール性化合物に含有されるハロゲン化合物の量がいずれも 350 ppm 以下になるように精製した後、反応に供することを特徴とするアルミニウムキレート錯体の製造方法である。更に、本発明は、アルミニウムイソプロポキシドにキノリノール誘導体と  $HO-Ar_1-Ar_2$  で表されるフェノール性化合物を順次反応させて請求項 1 に記載のアルミニウムキレート錯体を製造する方法において、反応で得られたハロゲン化合物の量が 350 ppm 以上の粗アルミニウムキレート錯体を昇華精製することによりハロゲン化合物の量が 350 ppm 以下になるまで精製することを特徴とするアルミニウムキレート錯体の製造方法である。

ここで、上記製造方法において、 $HO-Ar_1-Ar_2-H$  で表されるフェノール性化合物が、 $HO-Ar_1-X$  で表される化合物と  $(Ar_2)_a-Y$  (但し、 $Y$  は  $Cu$ 、 $X$ 、 $Li$ 、 $B(OH)_2$ 、 $MgX$ 、 $ZnX$ 、 $SnMe_3$  を示し、 $X$  はハロゲンを示し、 $a$  は 1～10 の整数を示す) で表される化合物とを反応させて得られたものであることが好ましい。

## 【0015】

また、本発明は、陽極と陰極の間に有機化合物からなる発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層がホスト材料として請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウムキレート錯体と、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金若しくは金から選ばれるりん光性有機貴金属錯体化合物を含むことを特徴とする有機 EL 素子である。更に、本発明は、一般式 (2) で表される化合物の量が 350 ppm 以下となるように品質管理され、生産、出荷又は使用段階で、この量を測定管理されていることを特徴とする前記の有機 EL 材料用のアルミニウムキレート錯体である。

## 【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のアルミニウムキレート錯体からなる有機 EL 材料は、有機 EL 素子に使用されるが、好ましくは発光層中のホスト材料として使用される。一般式 (1) で示されるアルミニウムキレート錯体の製造方法については、特許文献 1 に報告されているように、エタノール溶媒中、アルミニウムイソプロポキシドとキノリノール誘導体、フェノール性化合

物を順次反応させ、錯体化する方法が知られている。

#### 【0017】

このとき配位子として用いられるキノリノール誘導体の合成には、アリールアミン化合物とハロアリール化合物を用いるウルマン反応等が採用できるが、8-オキシキノリン等の汎用的な化合物であれば、市販品を使用することもできる。

#### 【0018】

また、フェノール性化合物の合成には、有機ホウ素化合物とハロゲン化物又はトリフレート化合物を用いる鈴木カップリング反応 ( $\text{Ar}_1\text{-X or Ar}_1\text{-OTf} + \text{Ar}_2\text{-B(OH)}_2 \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ ) 等の他、ジアンニウム塩を用いた反応 ( $\text{Ar}_1 + \text{Ar}_2\text{-N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ )、ハロゲン化物を銅触媒下で反応を行うウルマン反応 ( $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-X} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ )、グリニャール試薬を始めとする各種有機金属化合物を用いた反応 ( $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-MgX} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-Li} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-ZnX} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-SnMe}_3 \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$ ) 等の既知のクロスカップリング反応を用いることができる。なお、上記反応式で、 $\text{Ar}_1$  及び  $\text{Ar}_2$  は、芳香族基を示す。しかし、ヒドロキシアリールハライドが副生又は未反応で残る反応が、本発明に適する。

#### 【0019】

フェノール性化合物の合成は、 $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$  で表される化合物と  $(\text{Ar}_2)_a\text{-Y}$  で表される化合物と反応させる方法が好適である。ここで、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  及び  $\text{X}$  は一般式 (1) 及び (2) の  $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  及び  $\text{X}$  と同じ意味を有する。また、 $\text{Y}$  は  $\text{Cu}$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{B(OH)}_2$ 、 $\text{MgX}$ 、 $\text{ZnX}$ 、 $\text{SnMe}_3$  等を示し、 $\text{X}$  はハロゲンを示し、 $a$  は 1 ~ 10 の整数を示すが、 $a$  は  $\text{Y}$  の価数に対応する。この反応では、 $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2\text{-H}$  で表されるフェノール性化合物と、 $(\text{X})_a\text{-Y}$  で表される化合物又はその分解生成物が反応生成物として得られる。この反応は、通常は有機溶媒中で行われるので、これを酸性条件で水で抽出すると、目的のフェノール性化合物は有機溶媒相中に、ハロゲンを含む化合物は水相中に移行するので、目的のフェノール性化合物は水洗だけで精製可能とされ、そのように精製されていた。

#### 【0020】

更に、得られたフェノール性化合物は、アルミニウムキレート錯体の原料として使用するが、アルミニウムキレート錯体の合成反応ではアルコール類が副生するため、終了後も洗浄等の精製処理が行われるので、フェノール性化合物の精製には十分な注意が必要とは考えられていなかった。

#### 【0021】

ところが、 $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2\text{-H}$  で表されるフェノール性化合物を合成する際、 $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$  で表されるハロゲン化物が数~十数重量%の残存し、合成されたフェノール性化合物の精製を水抽出又は水洗だけを使用する精製法ではこれを十分に除去することが困難であることが見出された。更に、かかるハロゲン化物を含むフェノール性化合物から一般式 (1) で表されるアルミニウムキレート錯体を合成すると、一般式 (2) で表される副生成物が生成し、これを精製する際も一般的なアルコール洗浄等では十分な除去が困難であることが見出された。

#### 【0022】

そして、かかる副生成物を一定量以上含むアルミニウムキレート錯体を使用して、有機 EL 素子を製造すると発光強度を劣化速度を著しく高める原因となることを見出した。一般に有機 EL 素子を製造する際は、これらの材料は基板上の有機層上に蒸着させることが多いが、一般式 (2) で表される副生成物は一般式 (1) で表されるアルミニウムキレート錯体と同様に蒸着されてしまい、有機 EL 素子の有機層中に含有されてしまうことによるものと予想される。

#### 【0023】

一般式 (1) で表されるアルミニウムキレート錯体中の、一般式 (2) で表される不純物の含有量は、350 ppm 以下とすることにより、劣化速度を実用上差支えない程度に低下させることができ、100 ppm 以下の痕跡量とすれば、実用上十分な発光寿命を与える有機 EL 素子の製造が可能であることを見出した。

#### 【0024】



一般式 (2) で表される不純物の含有量を 350 ppm 以下とする方法としては、1)  $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2\text{-H}$  で表されるフェノール性化合物を合成する際、反応終了後の分離、精製を、水洗、蒸留分離だけでなく、有機溶媒を使用する再結晶等を組合わせて、フェノール性化合物中の不純物の含有量を 350 ppm 以下とする方法、2) アルミニウムアルコラート、キノリノール誘導体とフェノール性化合物とを順次反応させてアルミニウムキレート錯体を合成する際、反応終了後の分離、精製を、アルコール洗浄だけでなく、昇華精製等を組合わせて、不純物の含有量を 350 ppm 以下とする方法、3) 前記 1) 及び 2) を組合わせる方法、4)  $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2\text{-H}$  で表されるフェノール性化合物を合成する際、未反応の  $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$  で表されるハロゲン化物が一定量以下となるように、 $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$  と  $\text{Ar}_2$  含有化合物のモル比を理論量より小さくすること又は反応温度を上げたり、反応時間を十分にとって前者の反応率を 90% 以上とすることなどの方法がある。中でも、上記 3) の方法が有効である。

#### 【0025】

$\text{HO-Ar}_1\text{-X}$  で表されるハロゲン化物の分析方法としては、HPLC で行うことが出来、Br 化合物の検出下限は 0.5 ppm である。このハロゲン化物の含有量が 350 ppm 以下であれば、最終的に得られるアルミニウムキレート錯体中の一般式 (2) で表される不純物の含有量を 350 ppm 以下とすることができる。一方、最終的に得られるアルミニウムキレート錯体中の一般式 (2) で表される不純物の分析については、これらのアルミニウムキレート錯体は高温で不安定であり、クロマト分析において高温に保持されたカラム通過時に分解してしまうので、直接この含有量を測定することは困難だが、イオンクロマトグラフィーによりハロゲン含有量を分析することができるので、これから一般式 (2) で表される不純物の含有量に換算することができる。したがって、本発明でいう一般式 (2) で表される不純物の含有量には、X で表されるハロゲンの量を測定し、これから換算した値である。

#### 【0026】

そして、本発明の有機 EL 材料用の化物のアルミニウムキレート錯体は、一般式 (2) で表される化合物の量が 350 ppm 以下となるように品質管理され、生産、出荷又は使用段階で、この量を測定管理することがよい。

#### 【0027】

本発明の錯体を製造する際の原料であるフェノール性化合物の製造の際に副生物として生成するハロゲン化物を除去する方法としては、通常使用されている、再結晶、晶析、蒸留、吸着等の通常の方法を用いることが出来るが、再結晶が簡便、確実であり好ましい。なお、キノリノール誘導体の製造の際に副生物として生成するハロゲン化物が生成する場合も、これを除去するための精製を行うことがよく、上記と同様な精製方法を採用できる。除去水準としては、キノリノール誘導体及び各種フェノール性化合物中のハロゲン化合物を 350 ppm 以下、好ましくは検出下限以下とするのが良い。

#### 【0028】

上述のキノリノール誘導体やフェノール性化合物の精製を行わない場合、最終製品である一般式 (1) で表される化合物に一般式 (2) で表される化合物が数～十数重量% 含まれることになるが、昇華精製等を行うことにより、十分の一以下のレベルに減じることができる。

#### 【0029】

キノリノール誘導体及び各種フェノール性化合物の配位子段階の精製と、最終製品であるアルミニウム錯体段階のどちらか一方を確実にすることにより本発明の目的を達成することができるが、両方を併用することがより好ましい。

#### 【0030】

本発明の有機 EL 材料用のアルミニウムキレート錯体は、一般式 (1) で表されるアルミニウムキレート錯体からなるが、不純物として一般式 (2) で表される化合物の量が 350 wtppm 以下である。一般式 (1) 及び (2) において、 $\text{Ar}_1$  は 1～2 環のアリーレン基であり、 $\text{Ar}_2$  は 1～2 環のアリール基であり、 $\text{Ar}_1$  と  $\text{Ar}_2$  に含まれる芳香族環の合計数は 2～3 環であり、これらの芳香族環は相互に縮合していてもよい。

## 【0031】

好ましい、2つのアリーレン基とアリール基 ( $Ar_1$  と  $Ar_2$ ) が直接結合している必要があり、 $Ar_1$  に  $Ar_2$  が核置換した構造を有する。 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  としては、それぞれ  $H-Ar_1-H$  及び  $Ar_2-H$  で表すと、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル又はこれらのアルキル置換体が例示される。アルキル置換体のアルキル基としては炭素数1～6のアルキル基（低級アルキル基という）が好ましく、その数は3以下が好ましい。

## 【0032】

また、一般式(1)及び(2)において、 $R_1 \sim R_6$  は独立に、水素又は炭素数1～8の炭化水素基を示すが、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基等が挙げられるが、炭素数1～3のアルキル基が好ましい。しかし、アリール基又はアリール基含有基は除外される。

## 【発明の効果】

## 【0033】

本発明の有機EL用材料を使用することにより、長時間の駆動による発光強度の劣化が少なく、耐久性に優れた有機EL素子が得られる。

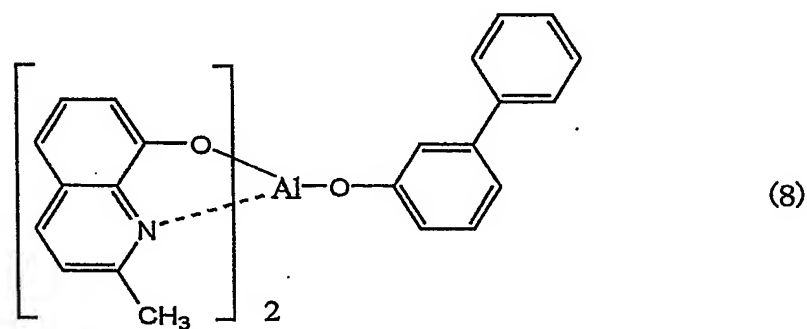
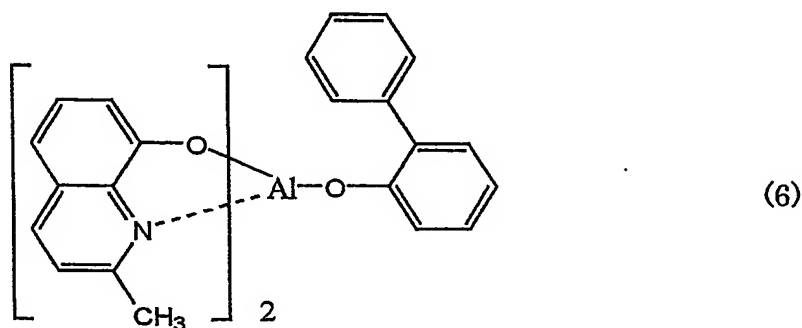
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0034】

以下に、本発明の有機EL材料用のアルミニウムキレート錯体として適するアルミニウムキレート錯体を例示するが、これに限定されない。

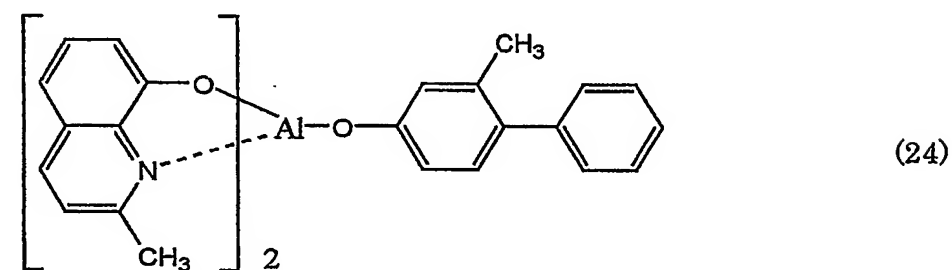
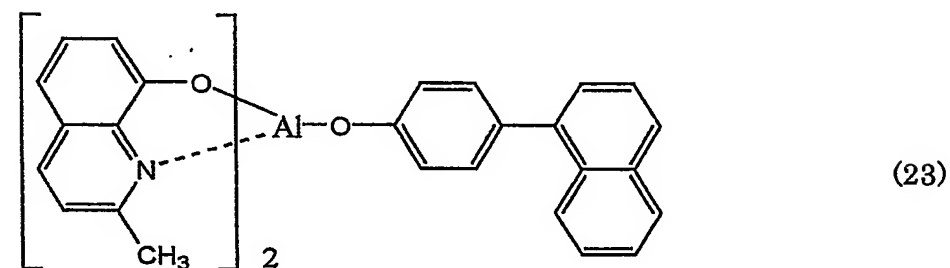
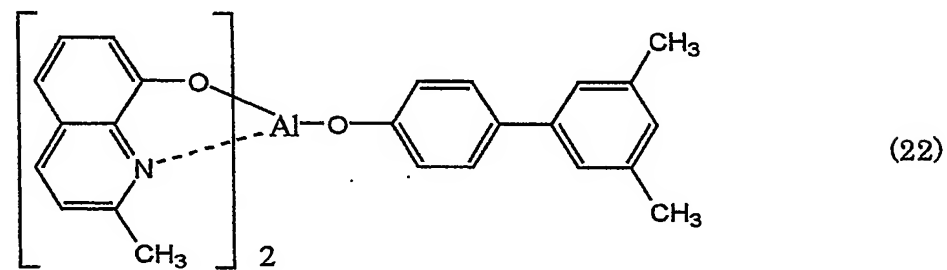
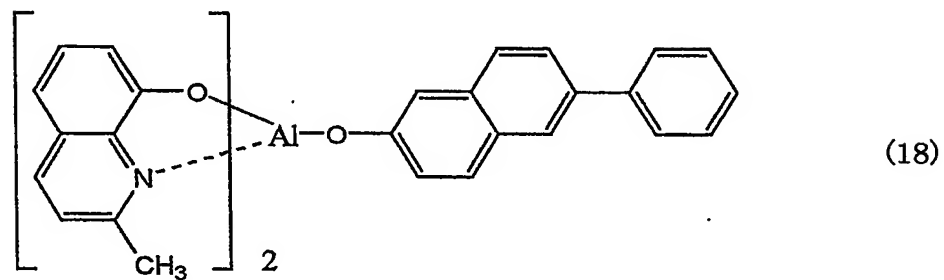
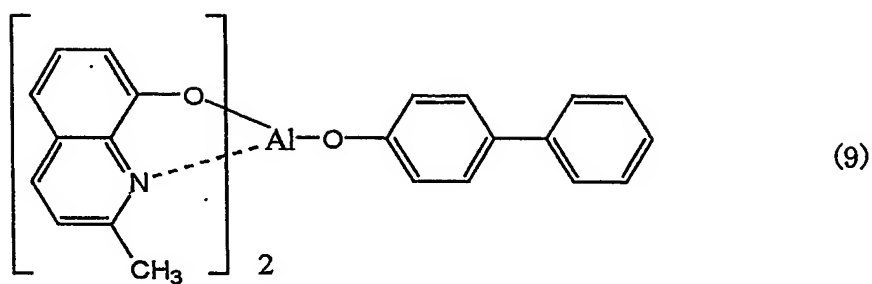
## 【0035】

## 【化3】



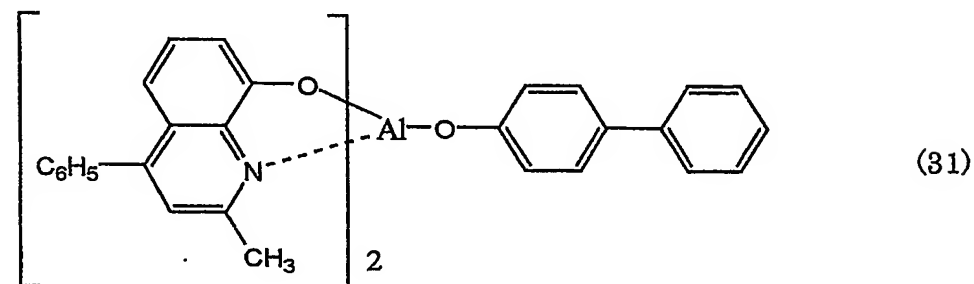
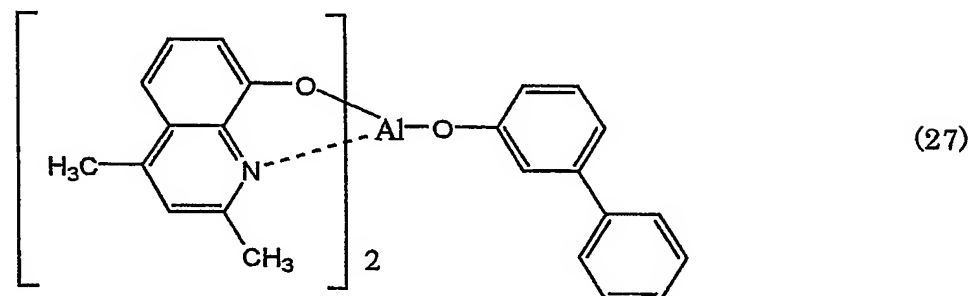
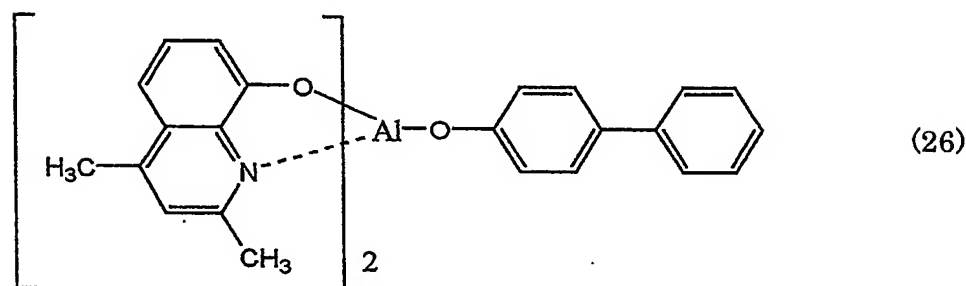
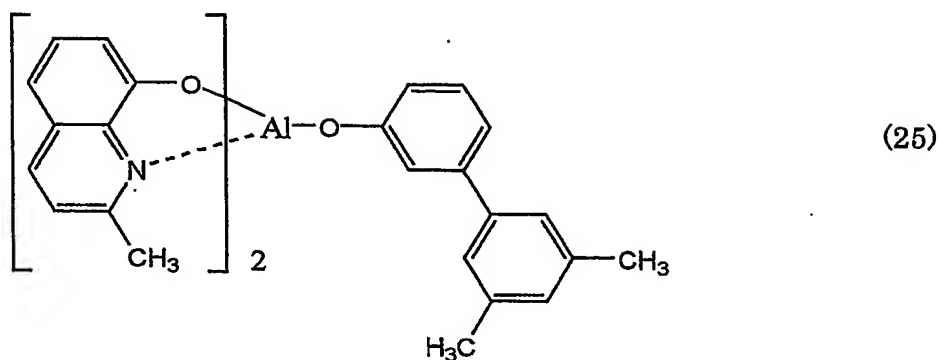
## 【0036】

【化 4】



【0037】

## 【化5】



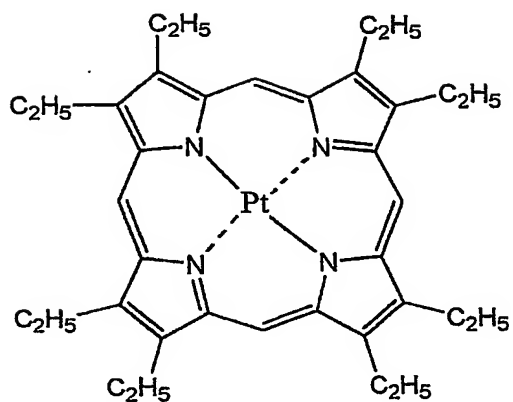
## 【0038】

本発明のアルミニウムキレート錯体は、有機EL材料として使用される。この有機EL材料は、有機EL素子の電子輸送層、正孔阻止層、発光層等を使用し得るが、発光層に使用することが好ましい。有利には、ホスト材料とゲスト材料を有する発光層のホスト材料に使用される。この場合、ゲスト材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金若しくは金から選ばれるりん光性有機貴金属錯体化合物が使用される。このようなホスト材料とゲスト材料を発光層に含む有機EL素子は、経時的発光強度の劣化が少なく、且つ信頼性にも優れたものとなる。

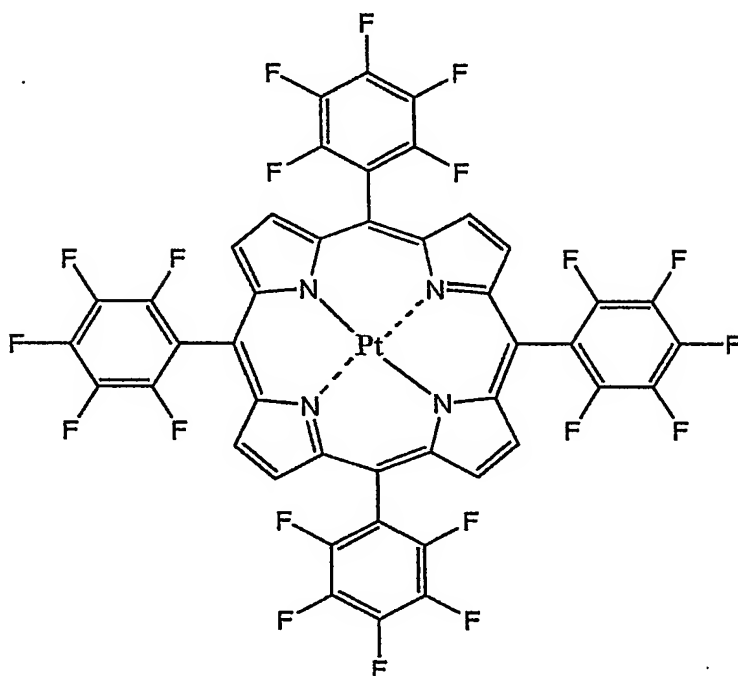
上記ゲスト材料のりん光性有機貴金属錯体化合物を以下に例示するが、これに限られるものではない。

## 【0039】

【化 6】



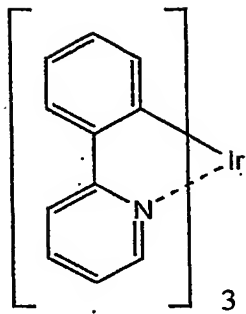
(127)



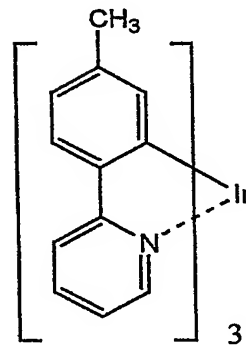
(128)

【0040】

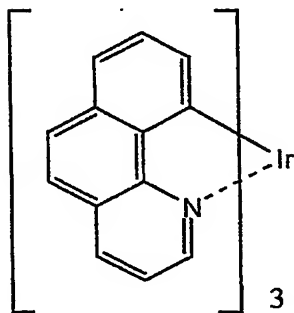
【化 7】



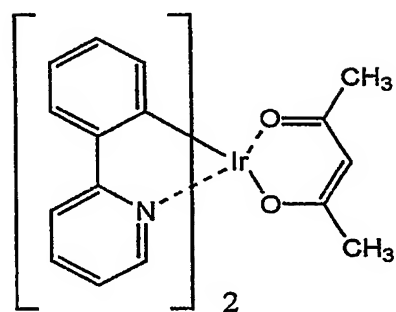
(129)



(130)



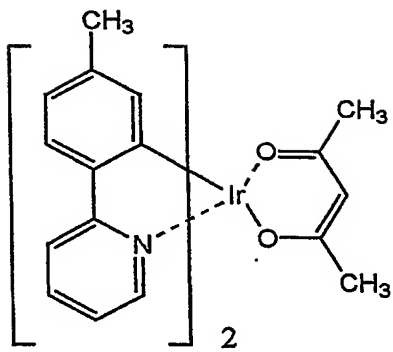
(131)



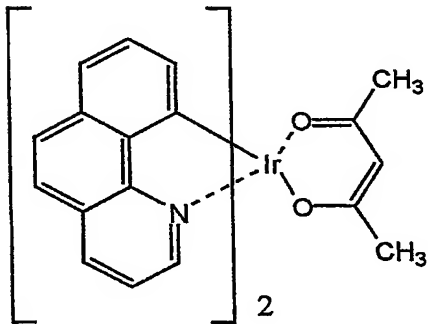
(132)

【0041】

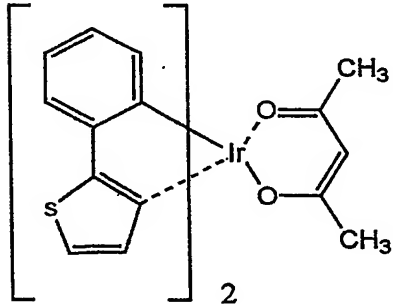
【化 8】



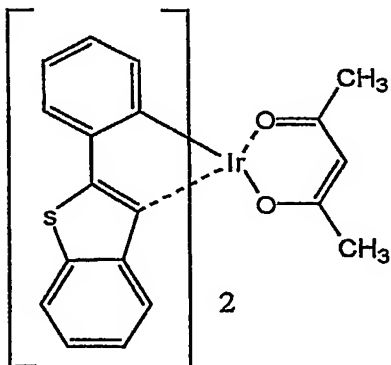
(133)



(134)



(135)



(136)

【0042】

以下に本発明の有機EL素子の一例を、有機EL素子の層構造を説明するための断面図を示す図1を参照しつつ説明する。

図1に示す有機EL素子は、ガラスなどの透明基板1、陽極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層6及び陰極7から構成されている。これは、ガラスなどの透明基板1上に、透明な陽極2、有機化合物からなる正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層6及び低仕事関数の材料の例えば金属陰極7が積層されて得られる。具体的には、陽極にインジウムスズ酸化物（以下、ITOという）、正孔輸送層に4,4'-ビス（N-ナフチル-N-フェニル-アミノ）ビフェニル（以下、NPBという）（ $I_p=5.4\text{eV}$ ）、発光層に上記式（1）によって示される有機ホスト材料、電子輸送層にAlq3、陰極にアルミニウムを用いた構成がある。

【0043】

図1に示す有機EL素子以外の他の有機EL素子構造には、電子輸送層6及び陰極7間に $\text{Li}_2\text{O}$ などの電子注入層を薄膜として積層、成膜したものが好ましく挙げられる。また、陽極2及び正孔輸送層3間に、銅フタロシアニン（以下、CuPcという）などのポルフィリン化合物などの正孔注入層を薄膜として積層、成膜したものが好ましく挙げられる。

【0044】

陽極2には、ITOなどの仕事関数の大きな導電性材料からなり、厚さが $1000\sim 3000\text{\AA}$ 程度で、又は金で厚さが $800\sim 1500\text{\AA}$ 程度のものが用い得る。なお、金を電極材料として用いた場合には、電極は半透明の状態となる。陰極及び陽極については、一方が透明又は半透明であればよい。また、陰極7には、例えばアルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀又は各々の合金などの仕事関数が小さな金属からなり、厚さが約 $100\sim 5000\text{\AA}$ 程度のものが用い得る。

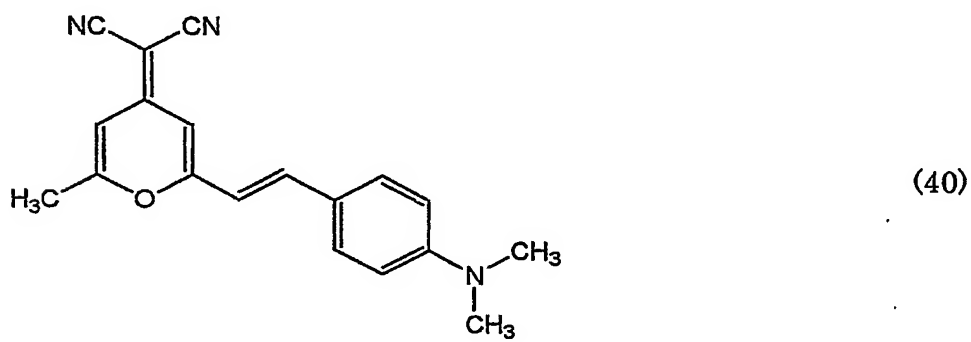
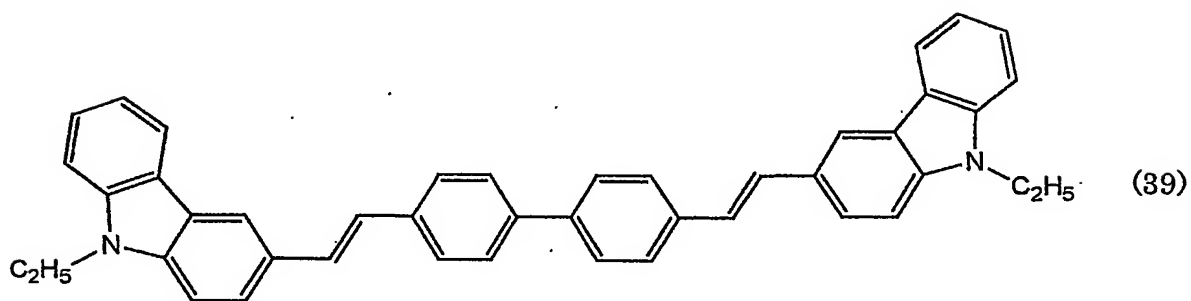
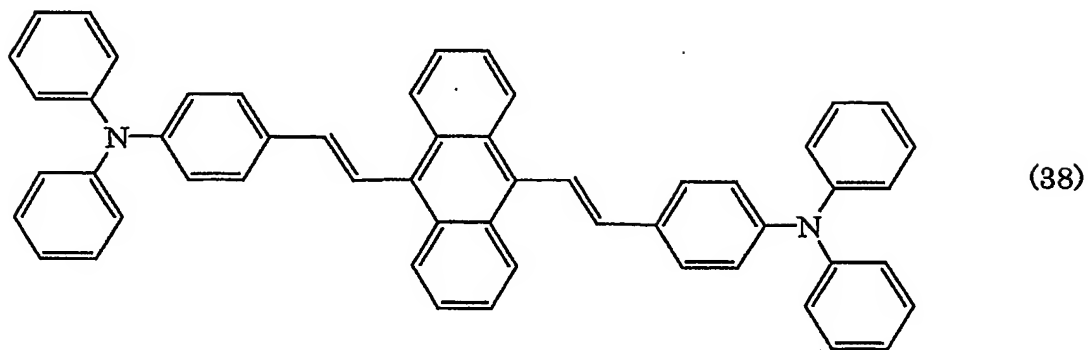
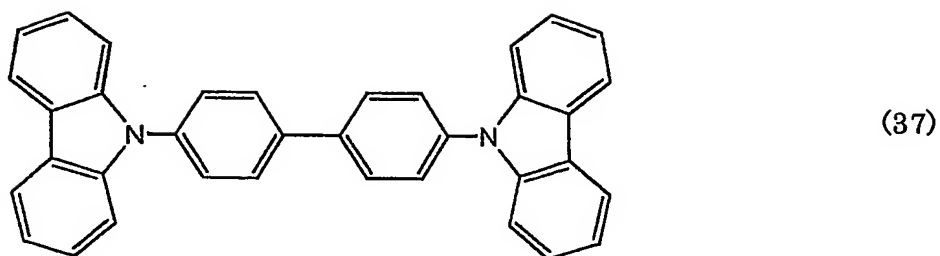
【0045】

正孔輸送層3に含まれる成分は、正孔輸送能力を有する物質であればよく、例えば、下記式（37）～（62）に示される化合物がある。

【0046】

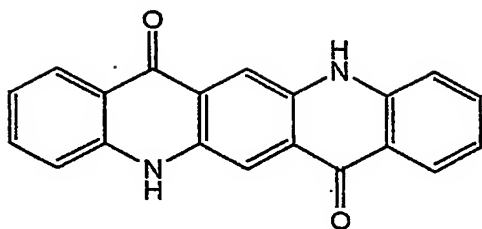


【化 9】

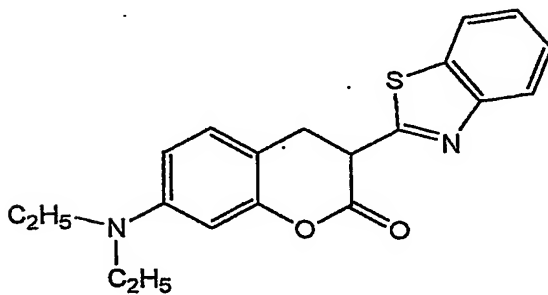


【0047】

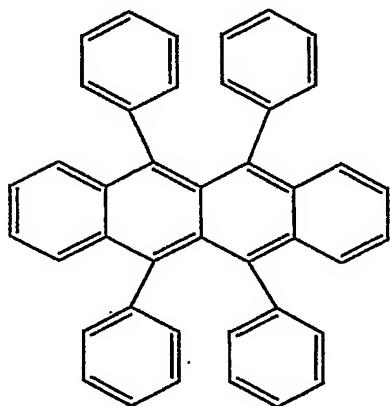
【化10】



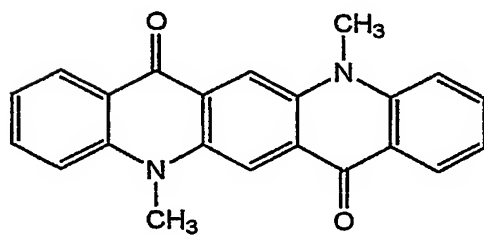
(41)



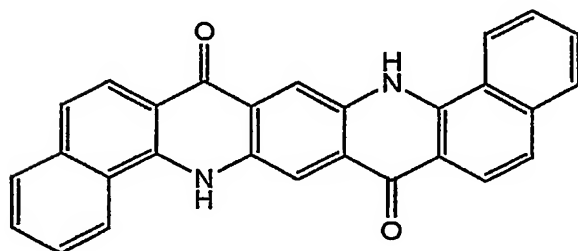
(42)



(43)



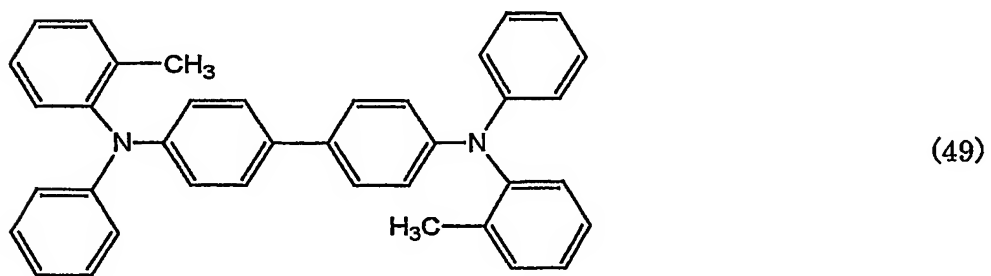
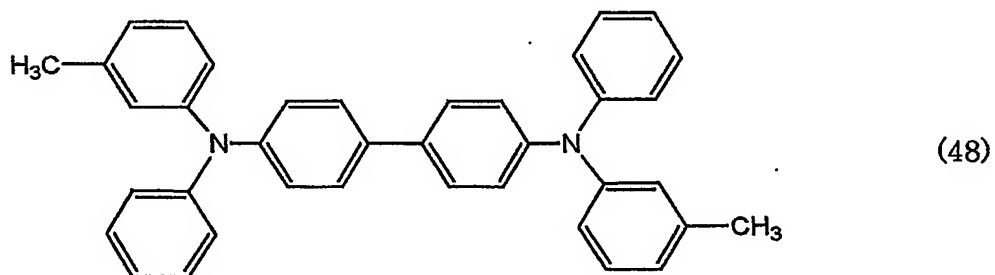
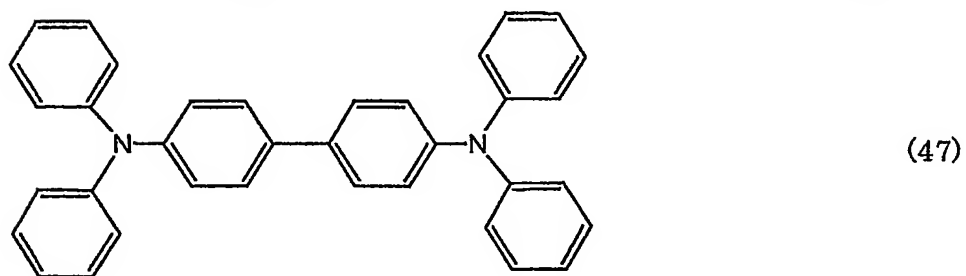
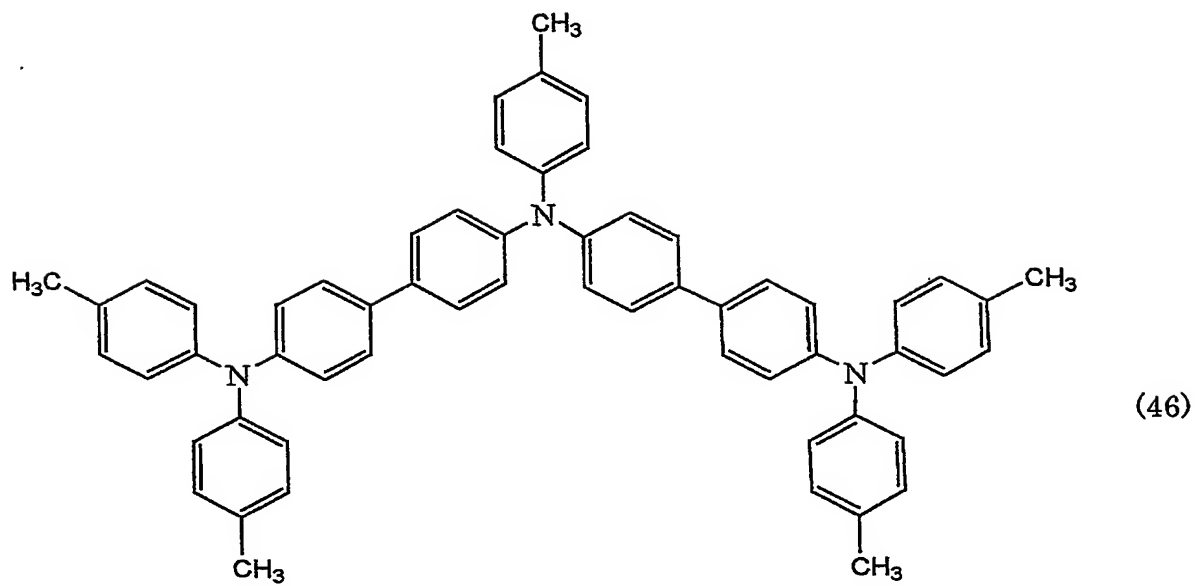
(44)



(45)

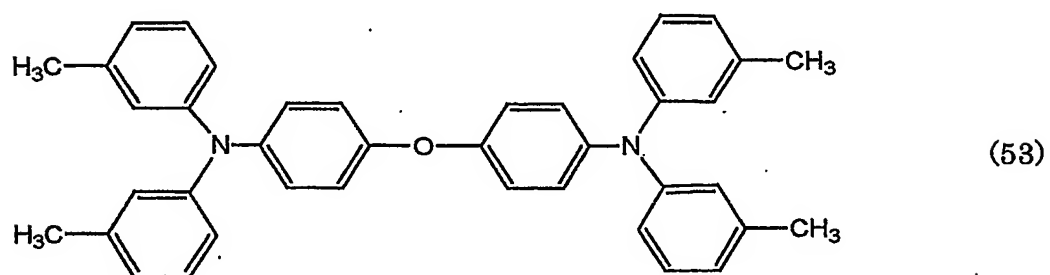
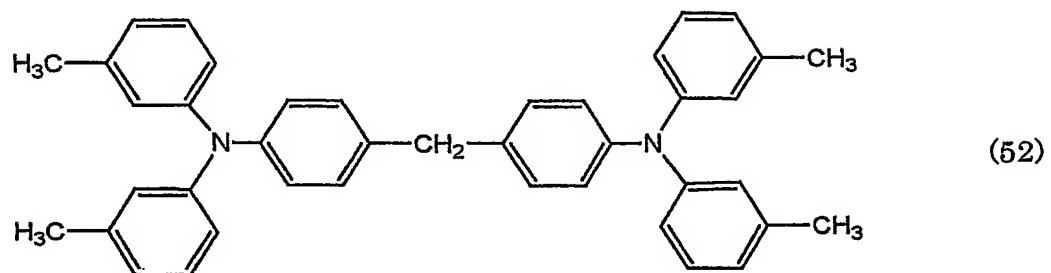
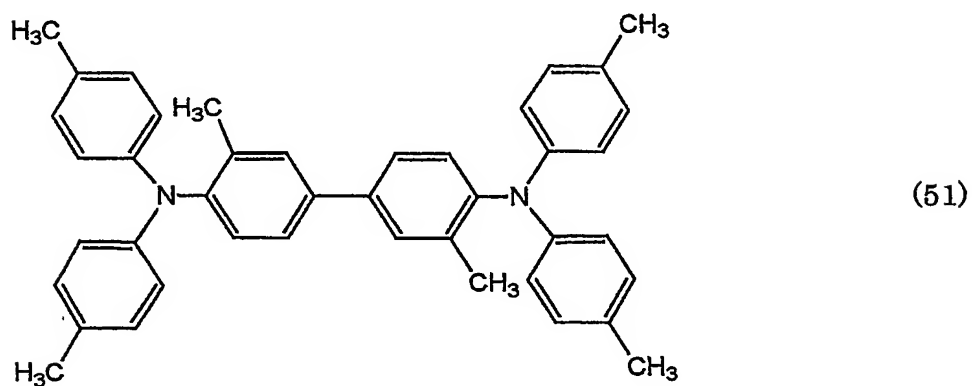
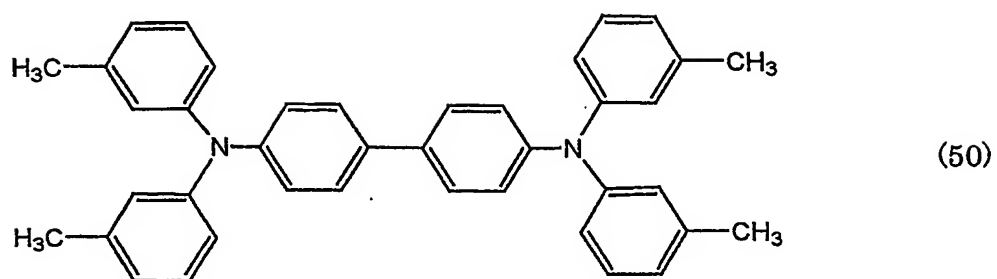
【0048】

【化 11】



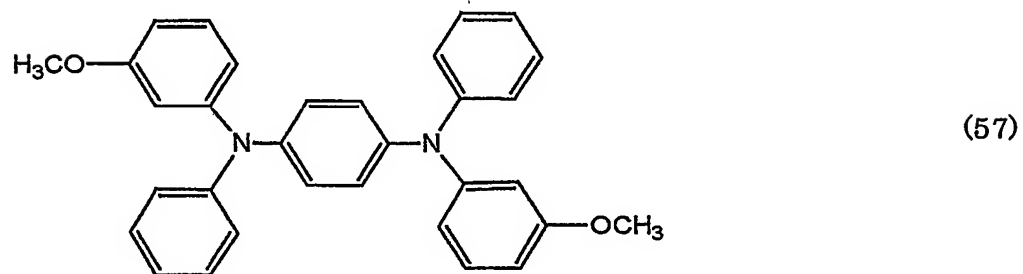
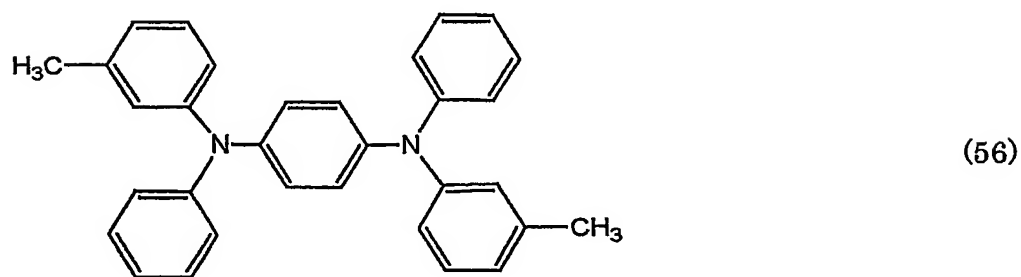
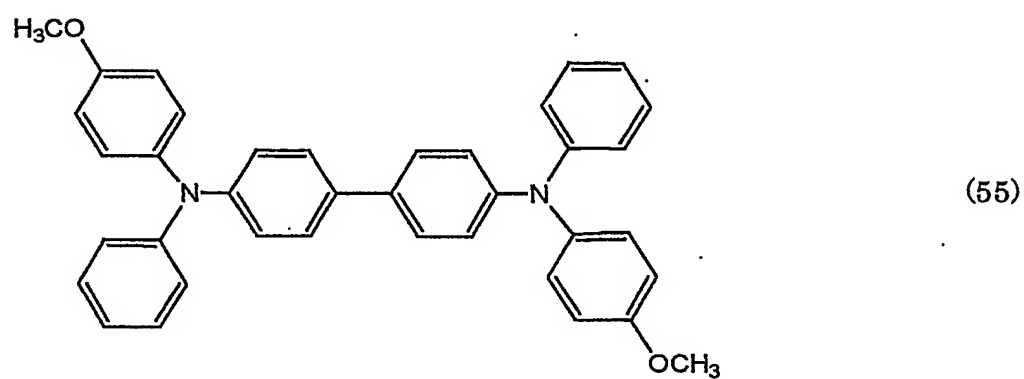
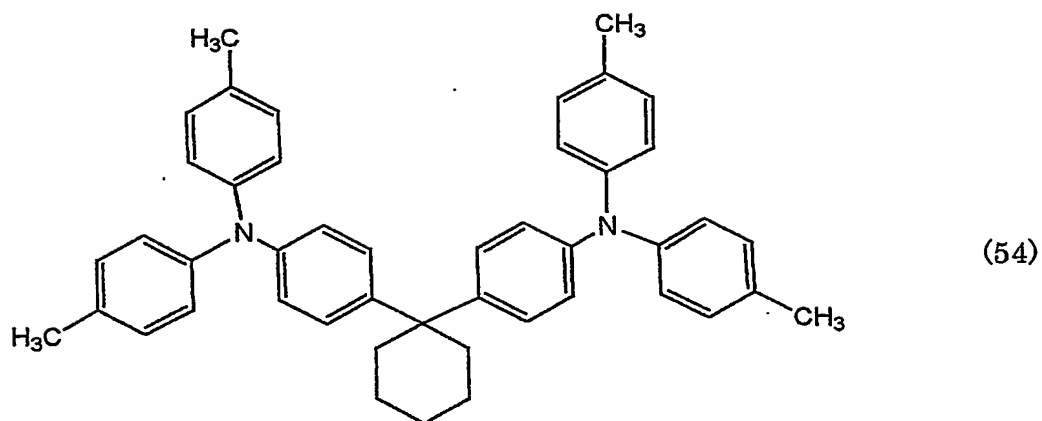
【0049】

【化 1 2】



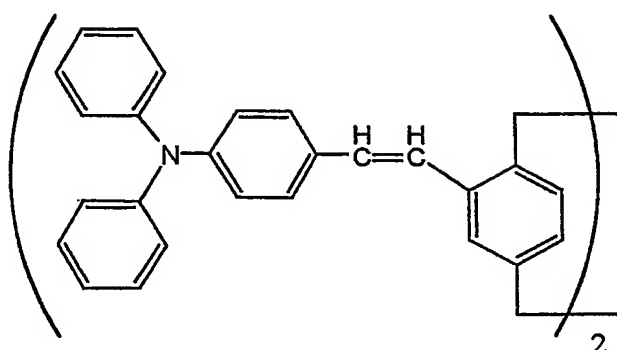
【0050】

【化 13】

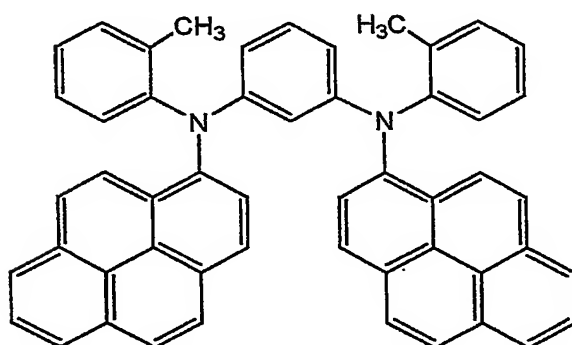


【0051】

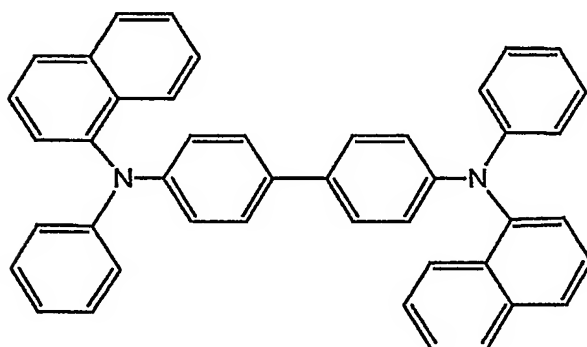
【化14】



(58)



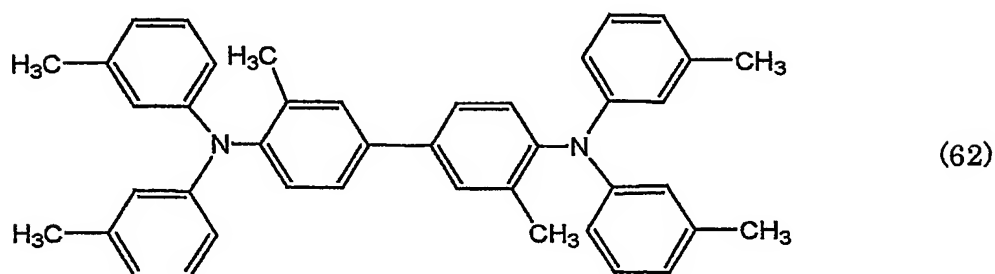
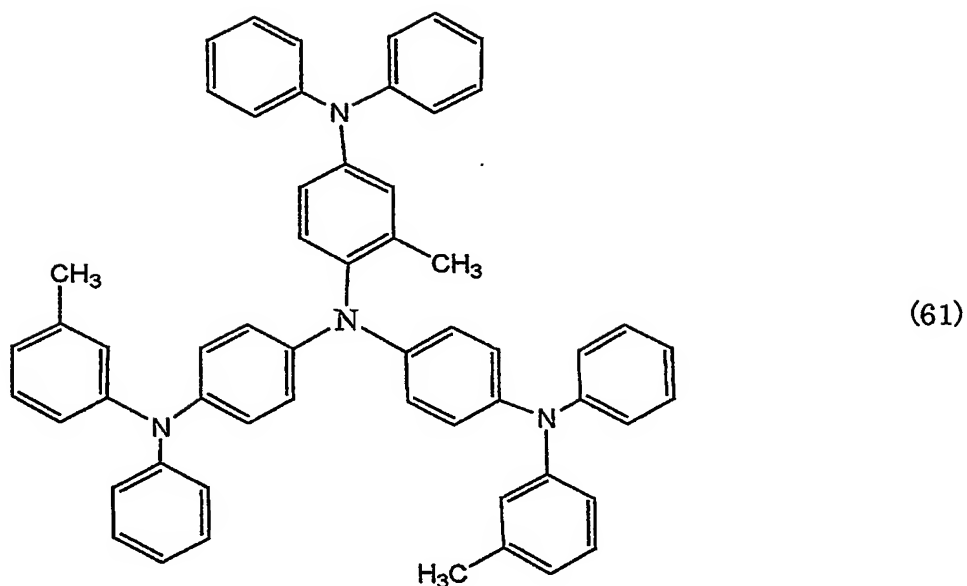
(59)



(60)

【0052】

## 【化15】



## 【0053】

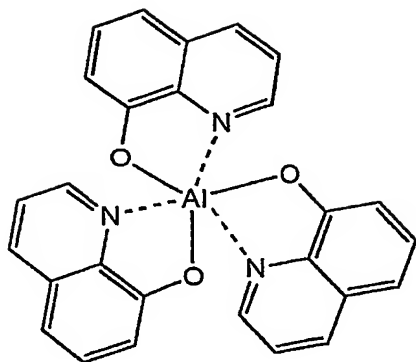
発光層を構成するホスト材料として使用されるアルミキレート錯体としては、前記の本発明のアルミキレート錯体があり、ゲスト材料として使用されるりん光性有機貴金属錯体化合物は、前記の有機貴金属錯体化合物がある。しかしながら、必要により、本発明の効果を損なわない範囲で他の材料を少量配合することも可能である。なお、ホスト材料に対するゲスト材料の使用割合 (wt) は、97:3~70:30程度がよい。

## 【0054】

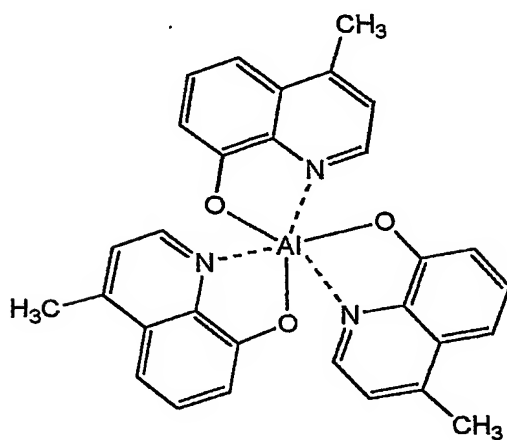
電子輸送層6を構成する材料としては、公知の材料、例えば、下記式 (63) ~ (81) に示される物質から選択され得る。

## 【0055】

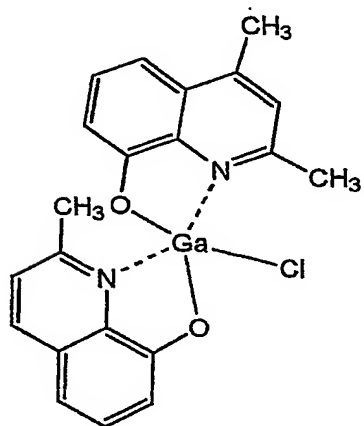
【化 16】



(63)



(64)

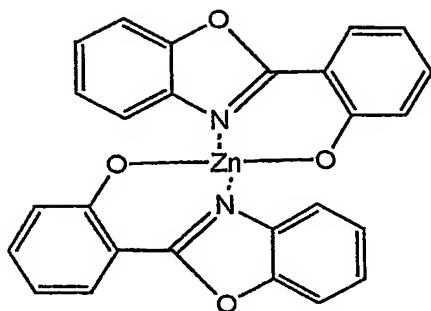


(65)

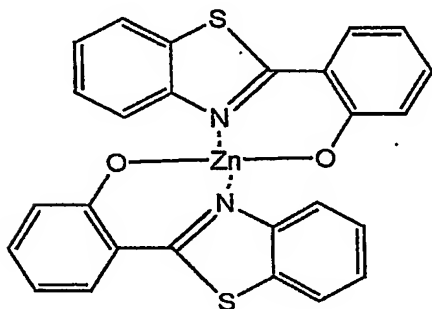
【0056】



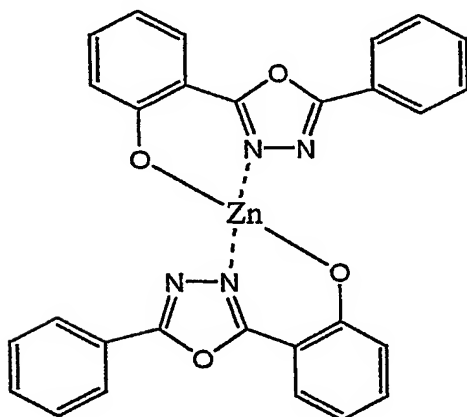
【化 17】



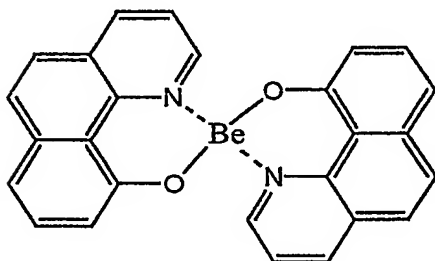
(66)



(67)



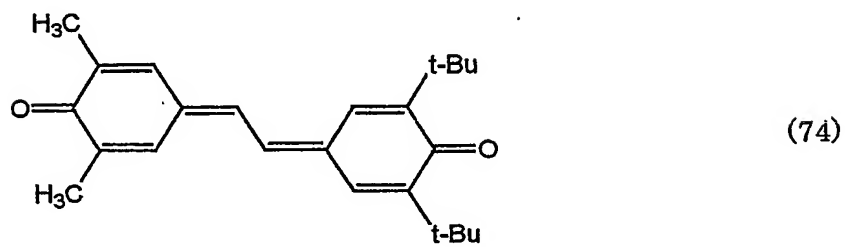
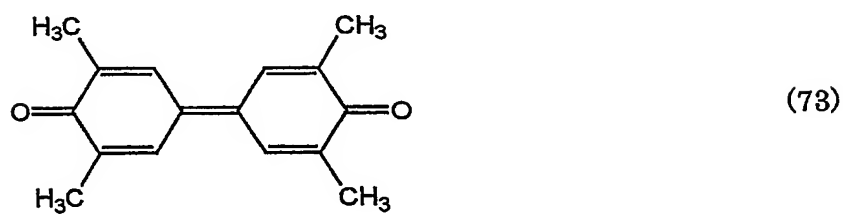
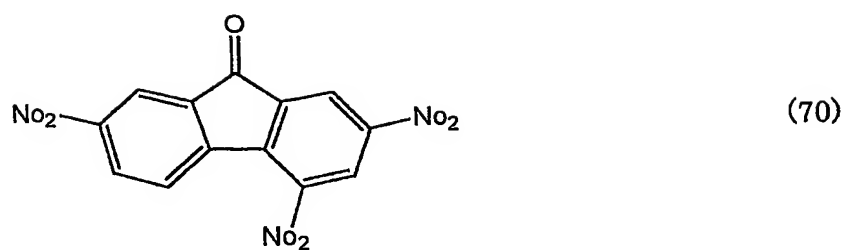
(68)



(69)

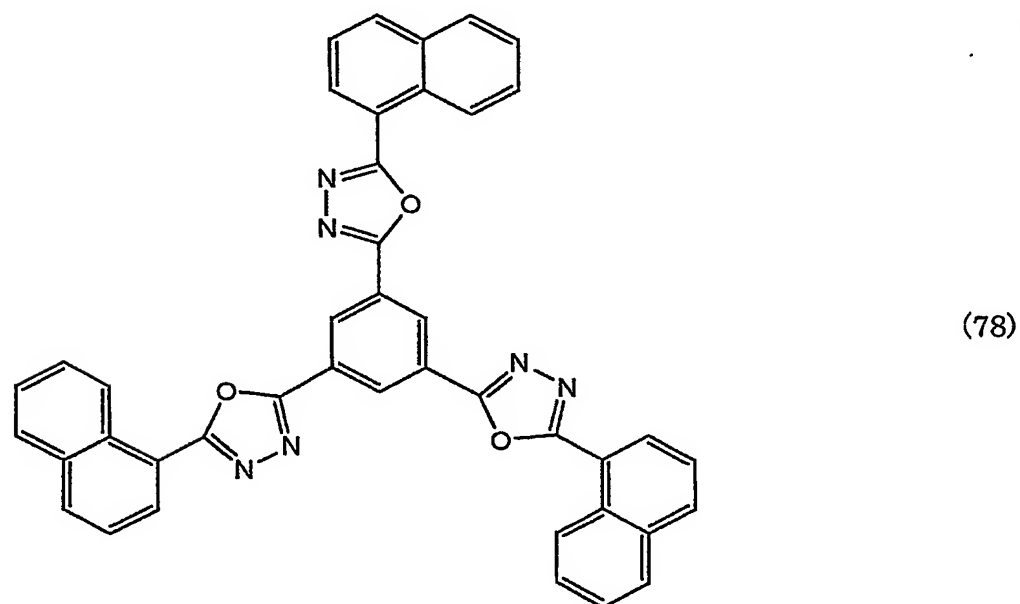
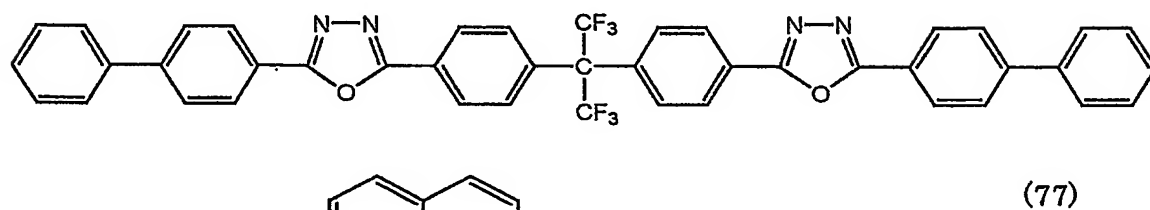
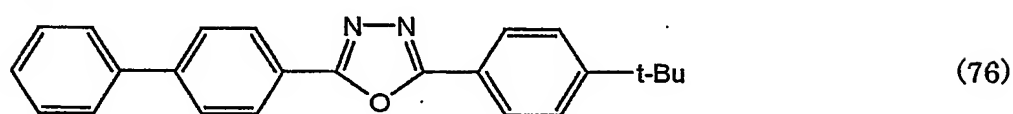
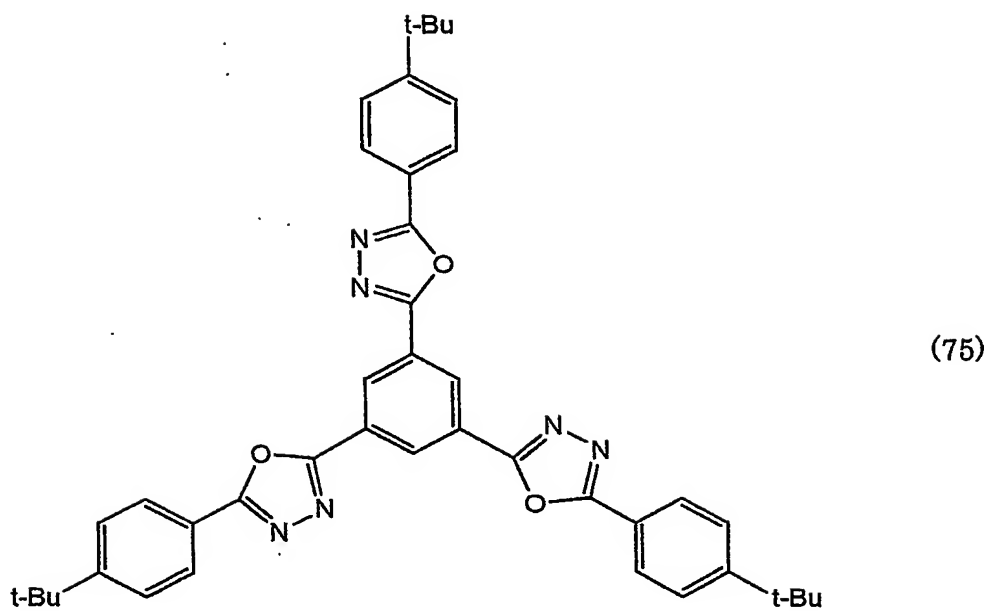
【0057】

【化 18】



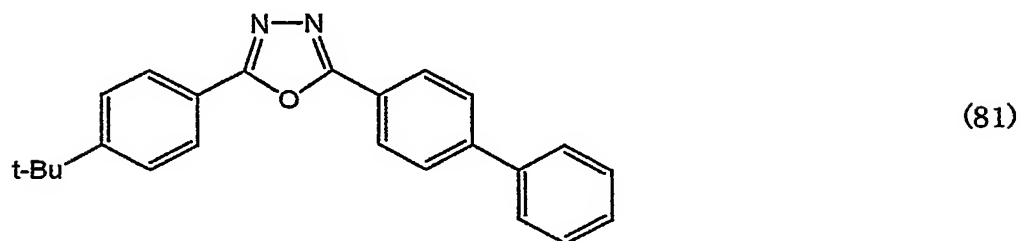
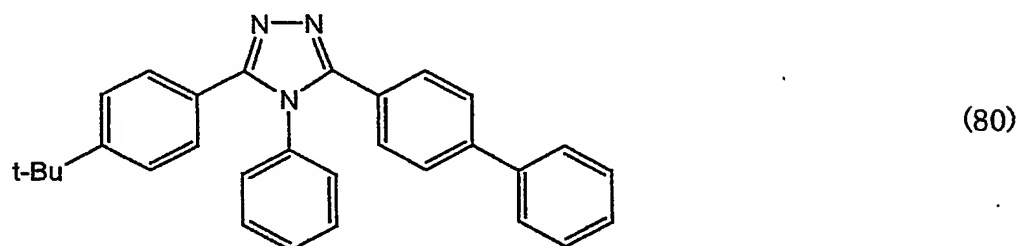
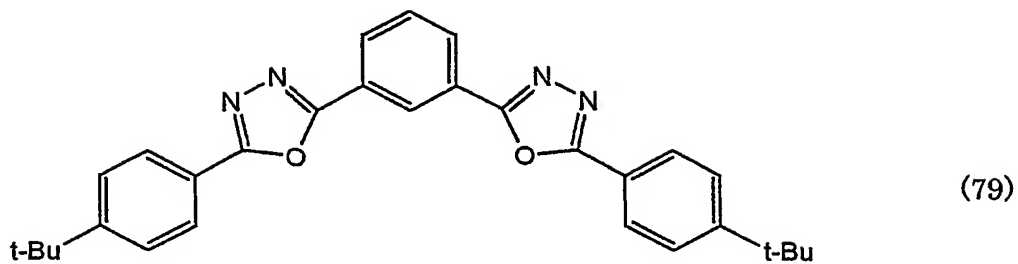
【0058】

【化 19】



【0059】

【化20】

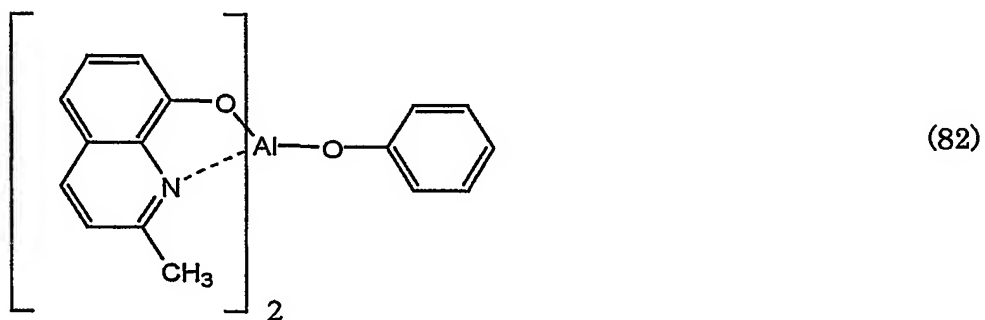


【0060】

なお、上記式中、Buはブチル基を示し、t-Buは第3級ブチル基を示す。また、電子輸送能力を有する有機材料には、下記式(82)～(117)に示されるアルミキレート錯体もある。

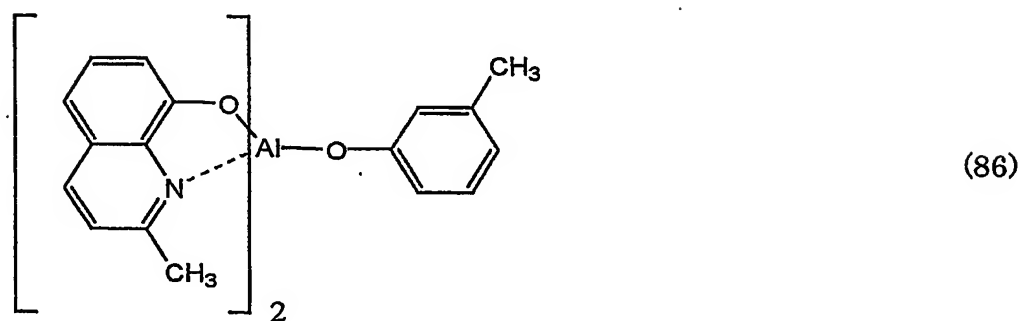
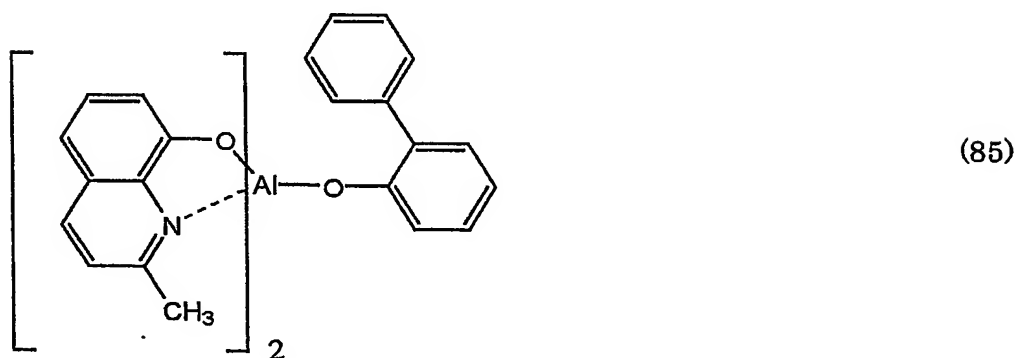
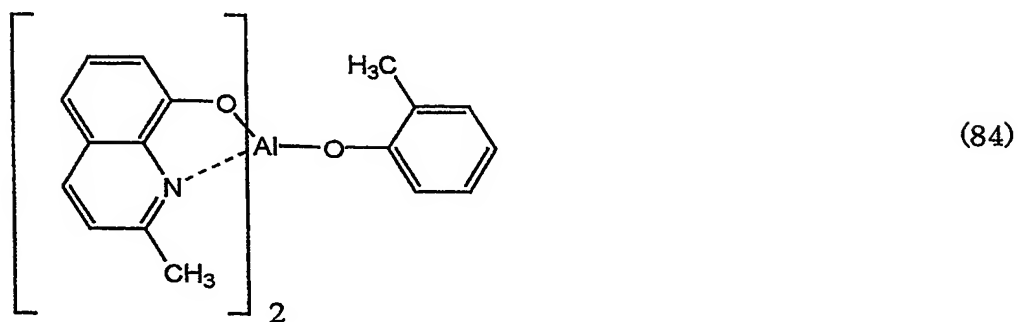
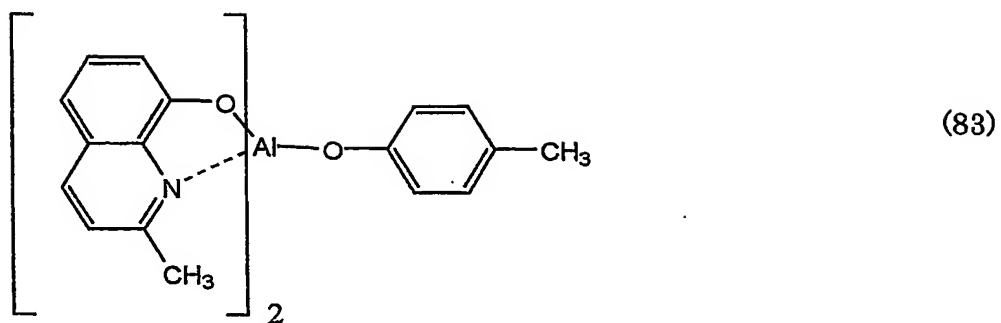
【0061】

【化21】



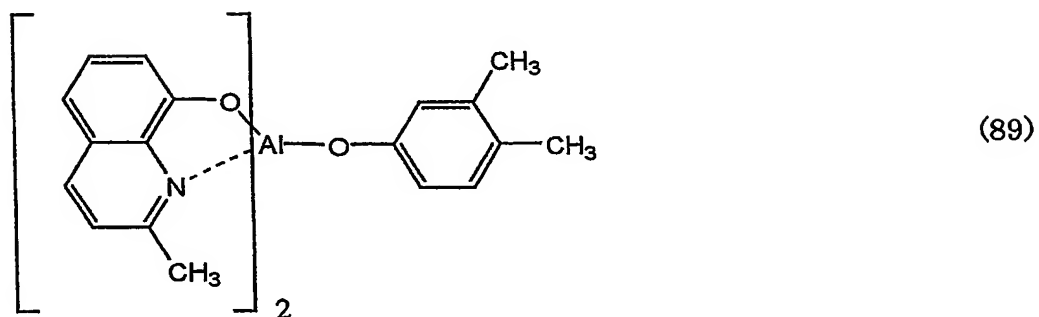
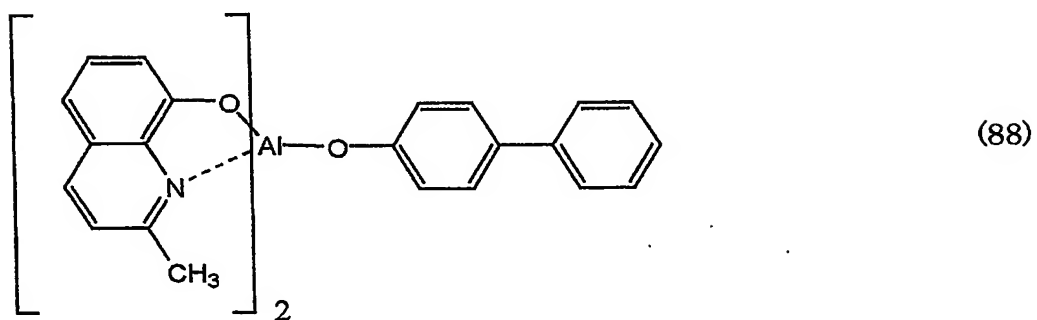
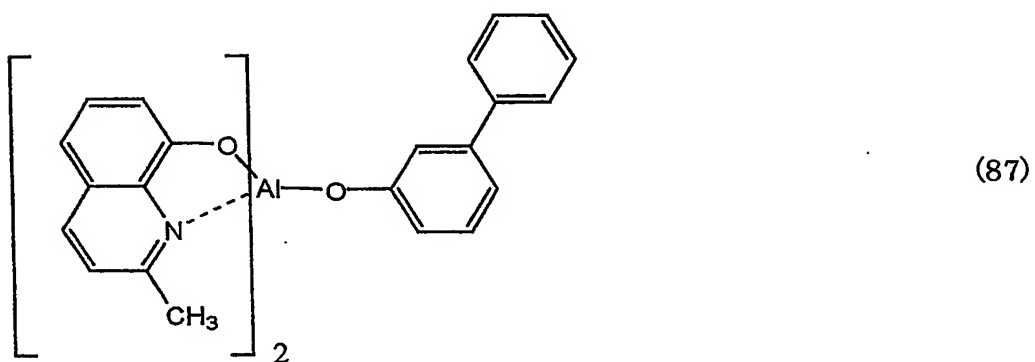
【0062】

【化 2 2】



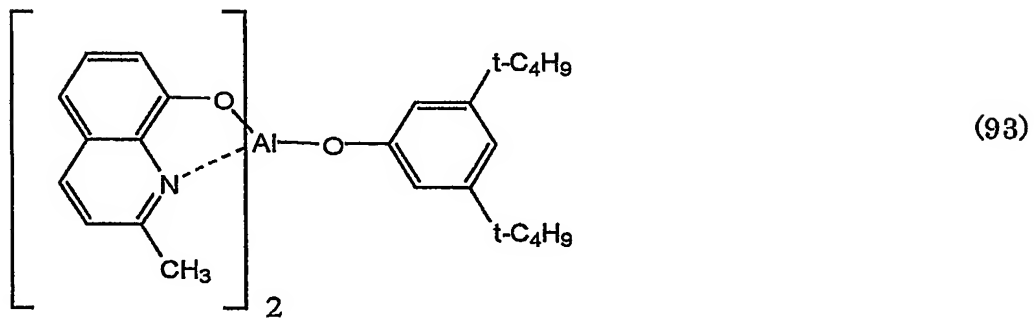
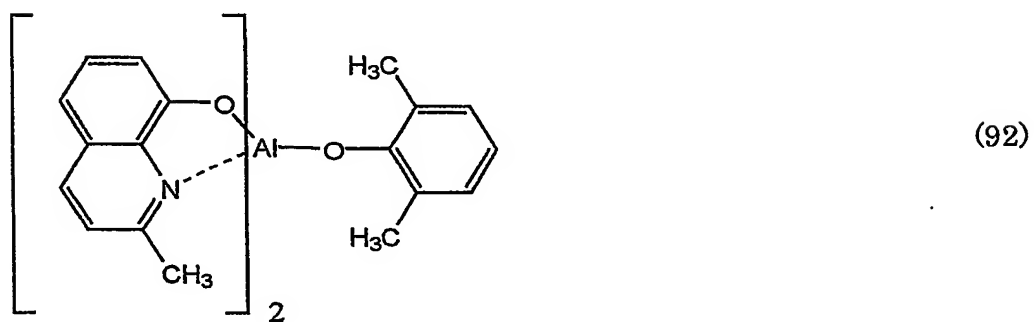
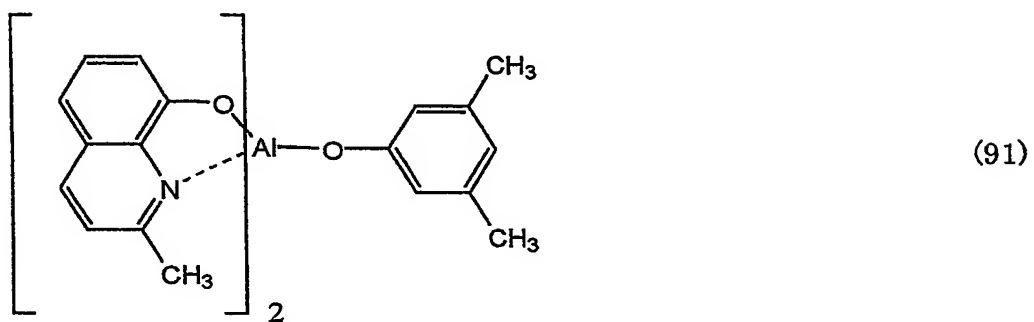
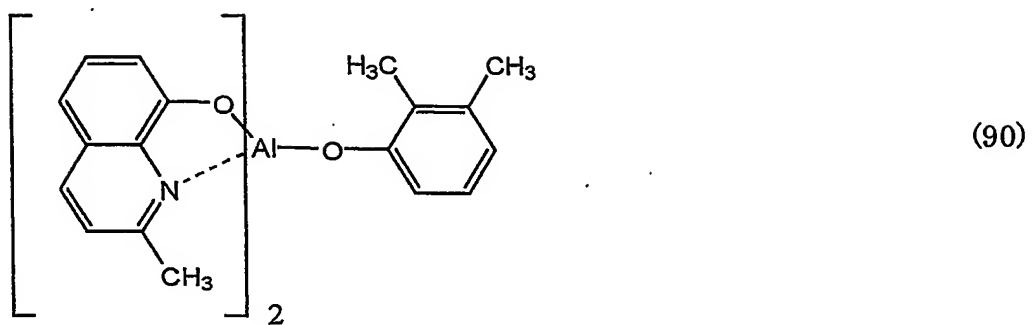
【0063】

【化 23】



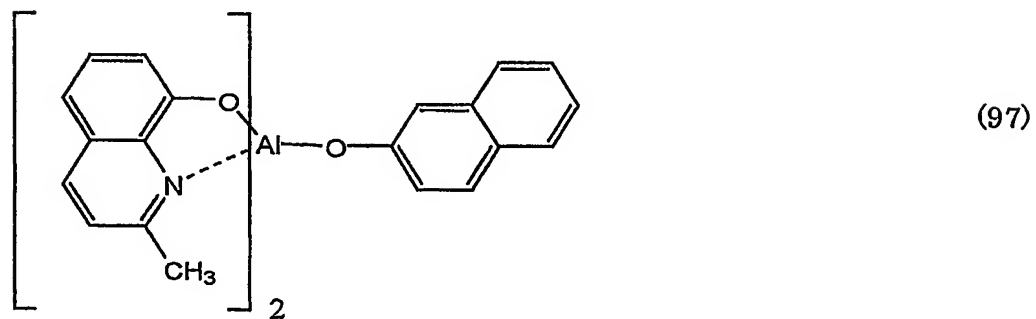
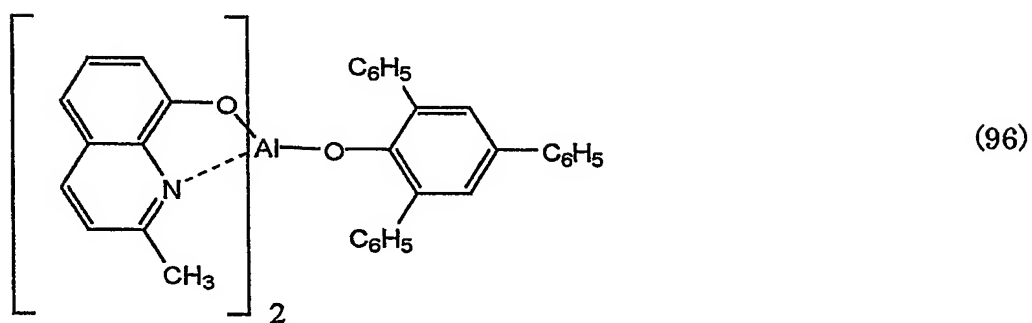
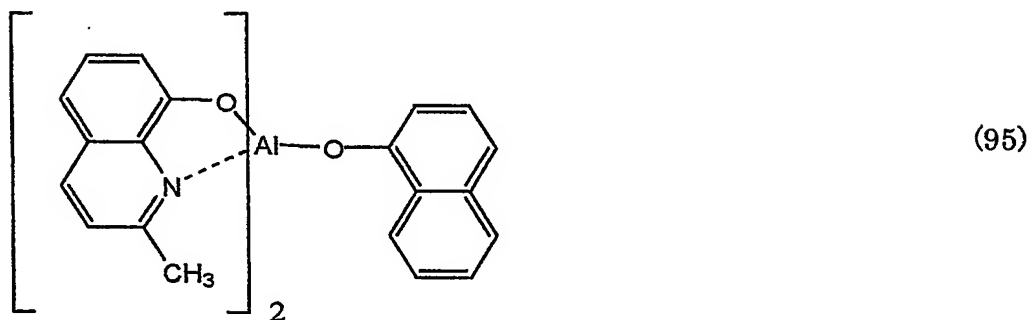
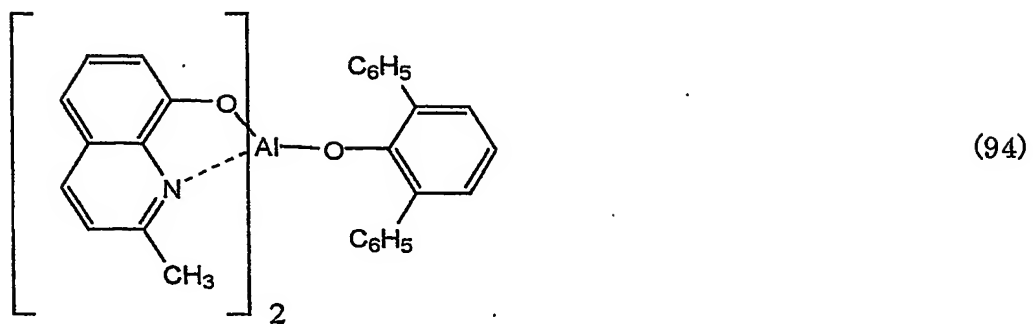
【0064】

【化 2 4】



【0065】

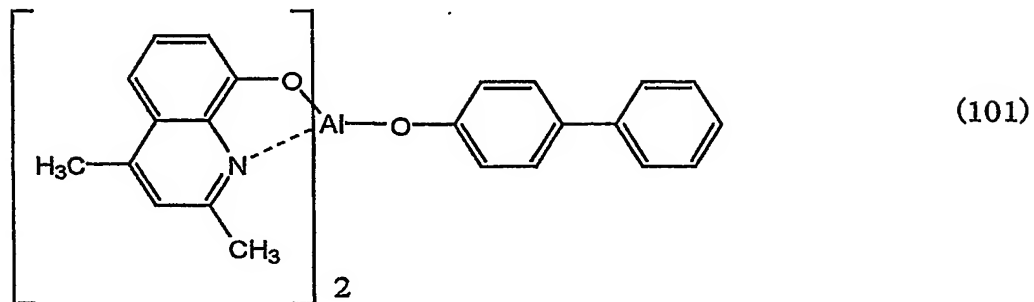
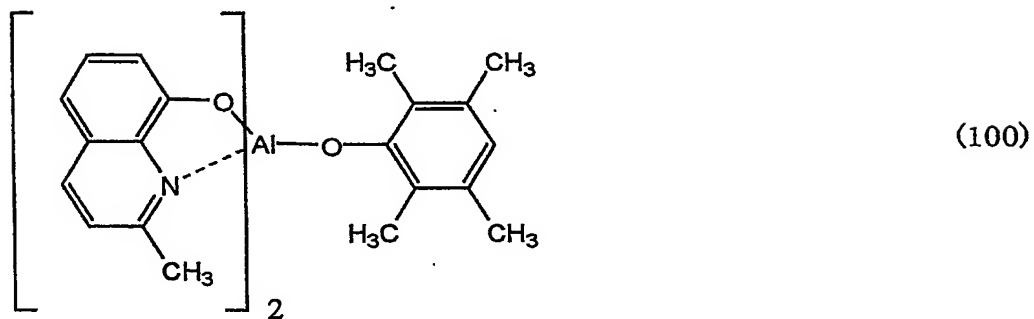
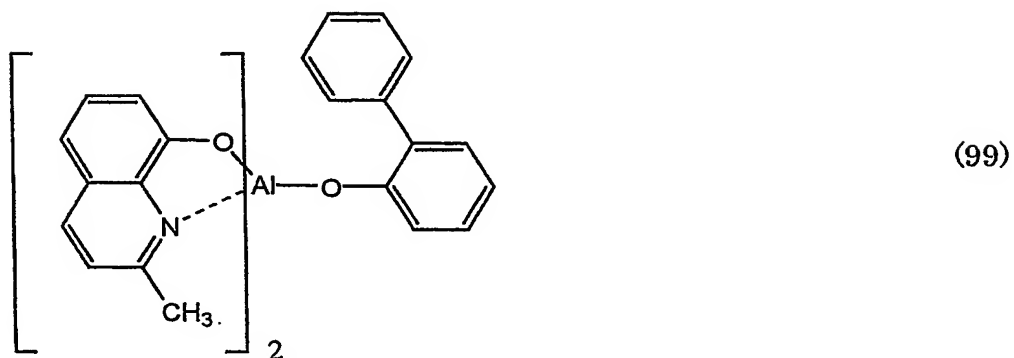
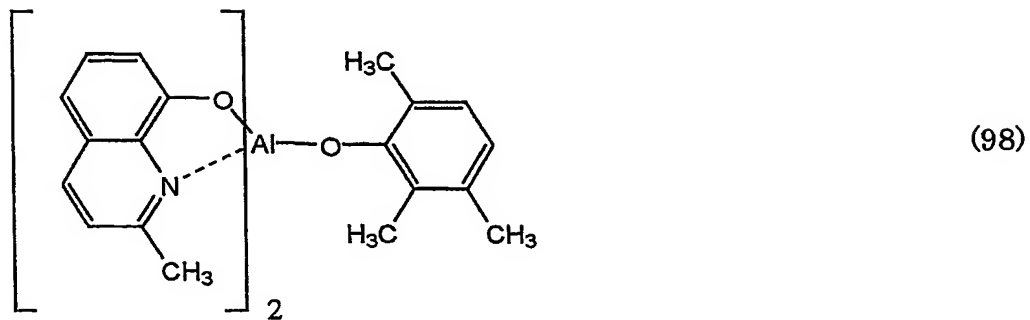
【化 25】



【0066】

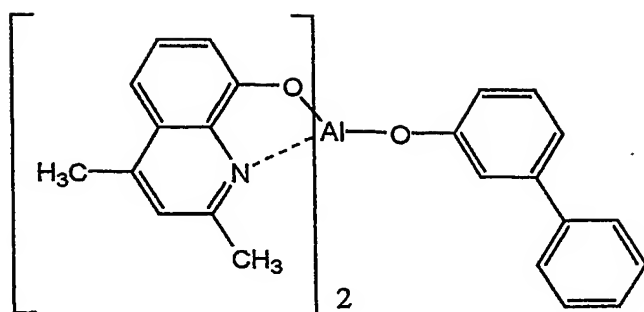


【化 26】

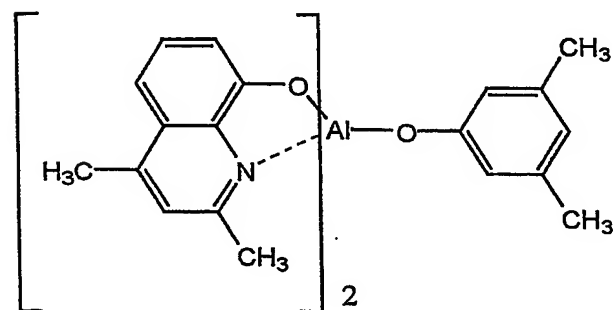


【0067】

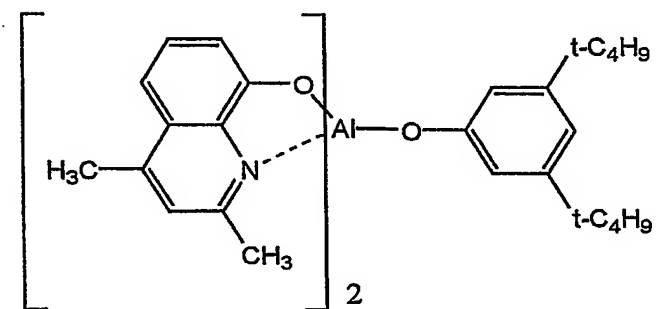
【化 27】



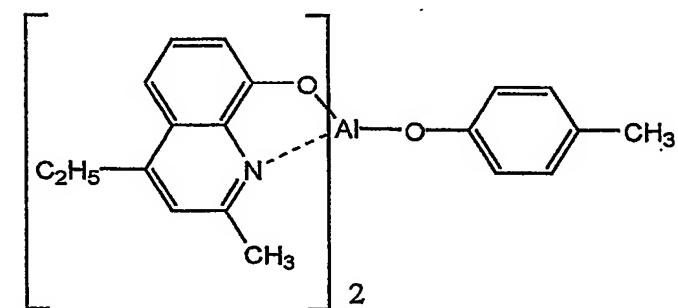
(102)



(103)



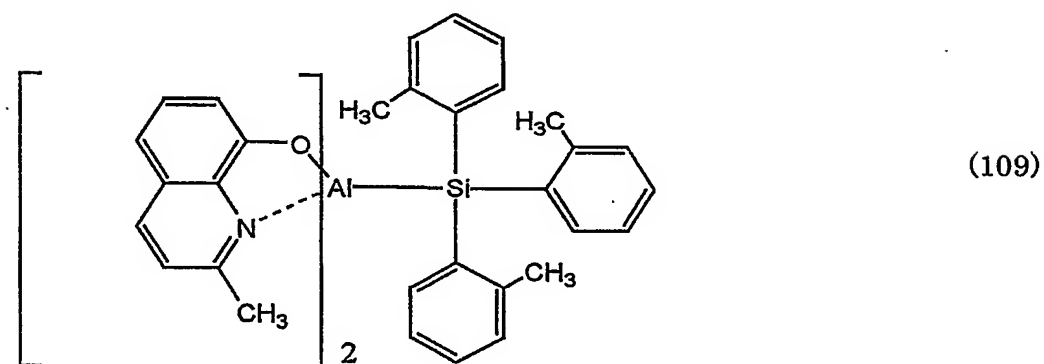
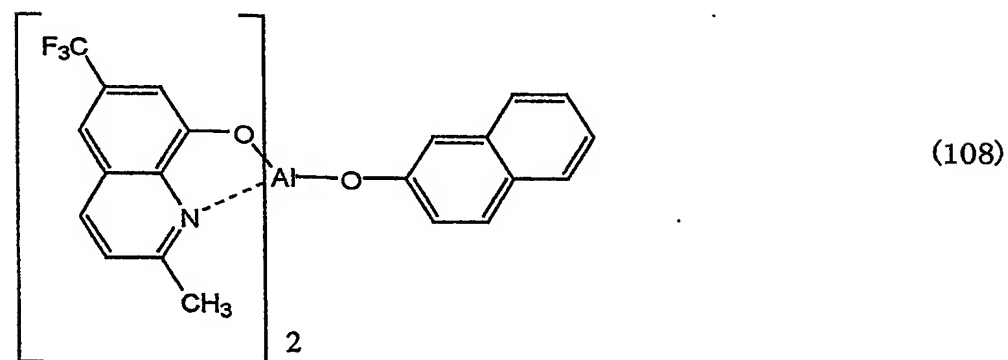
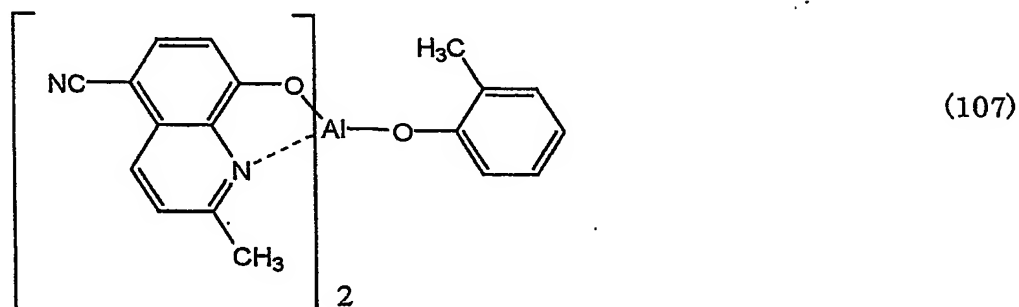
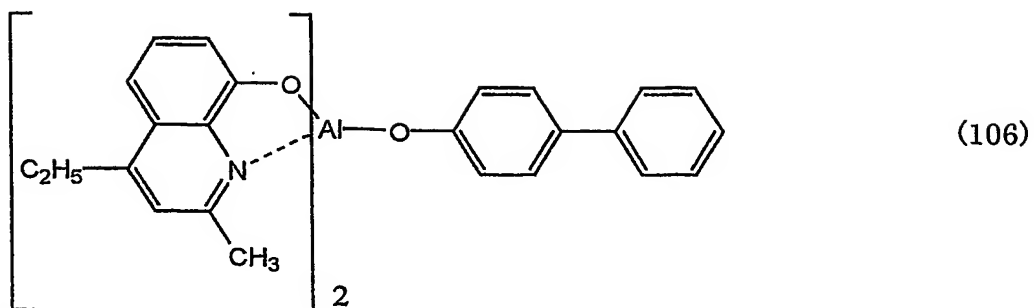
(104)



(105)

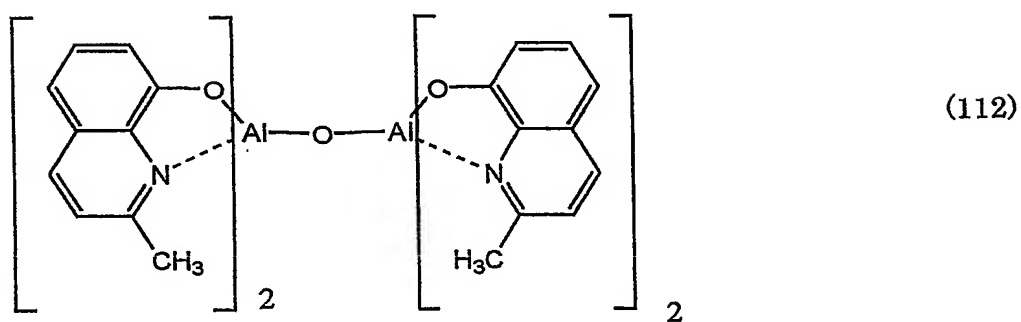
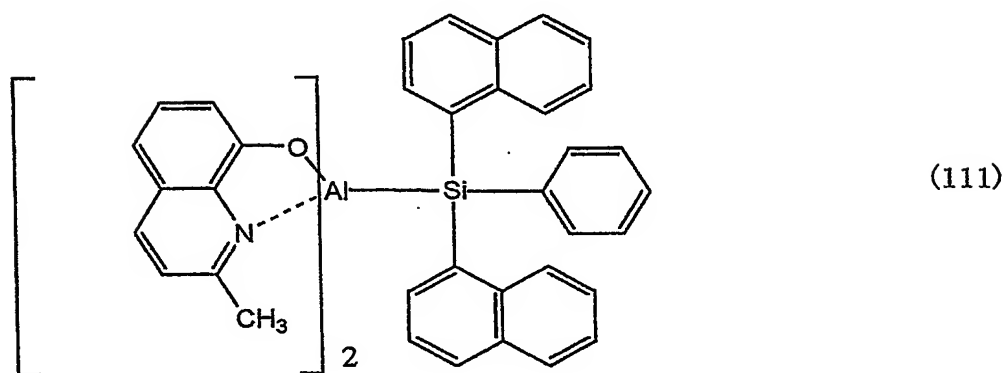
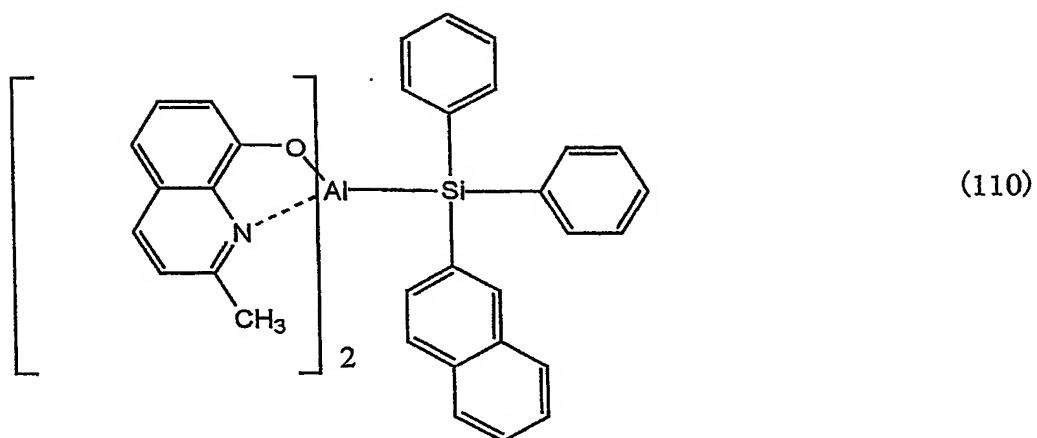
【0068】

【化 28】



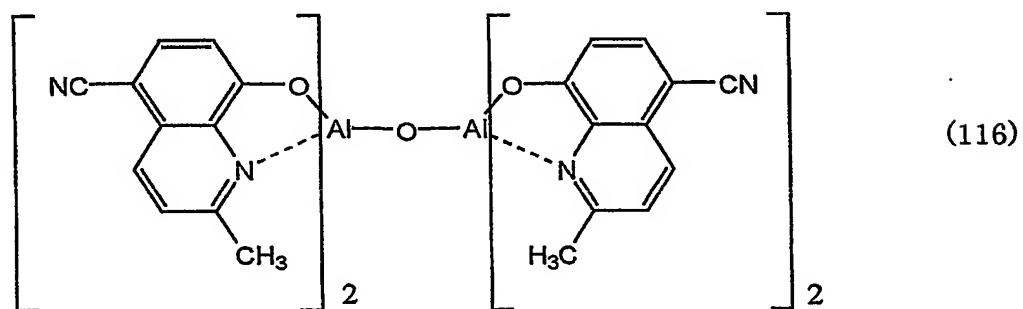
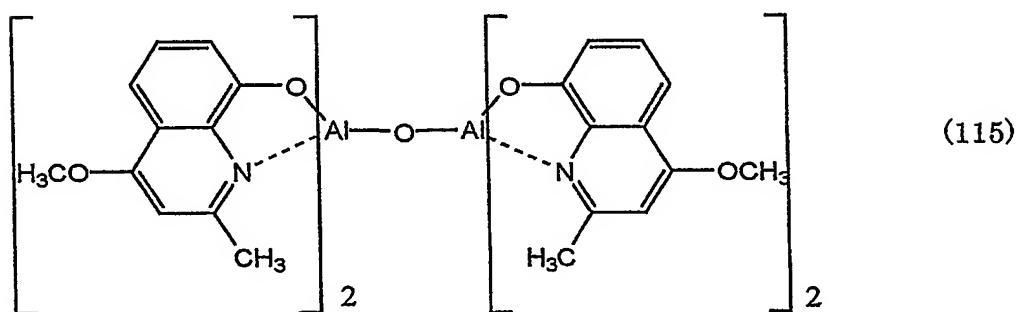
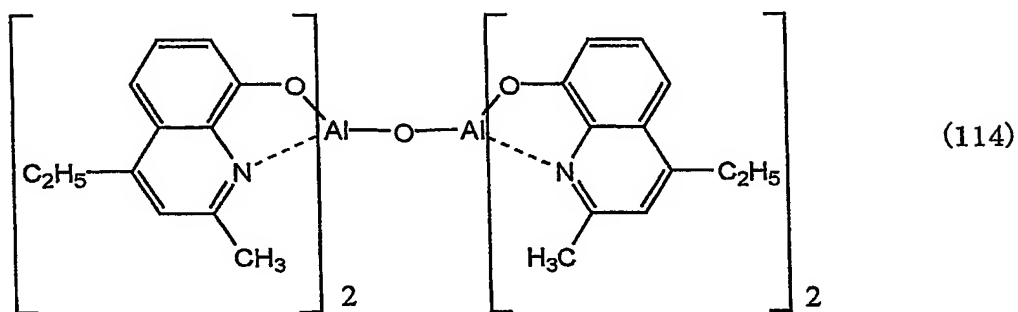
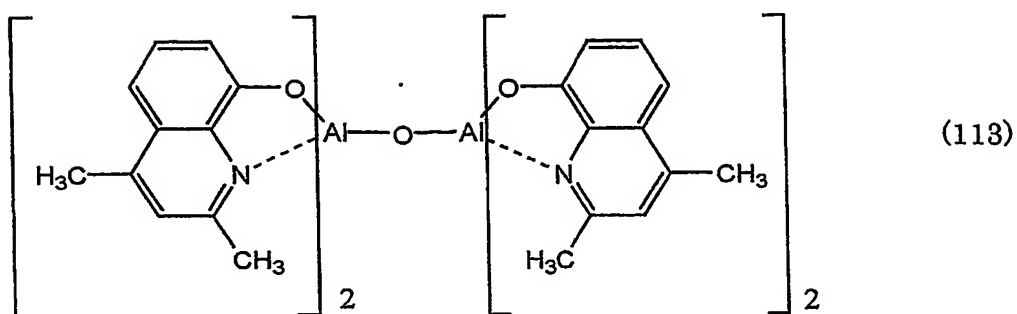
【0069】

【化 29】



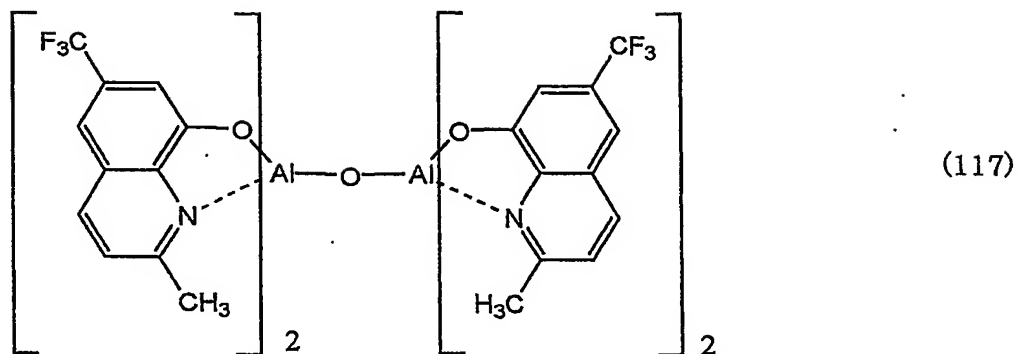
【0070】

【化 30】



【0071】

【化 3 1】

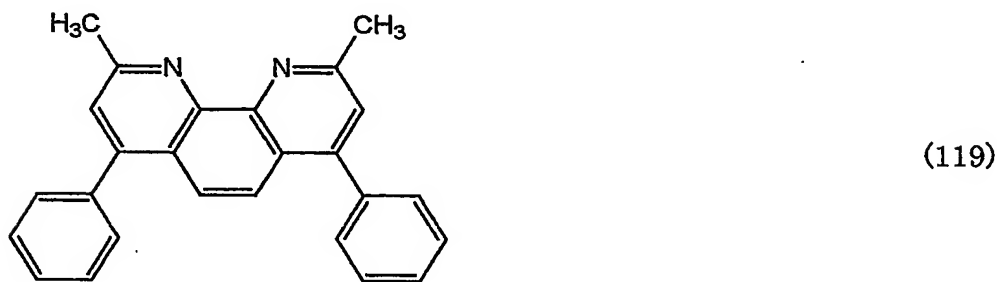
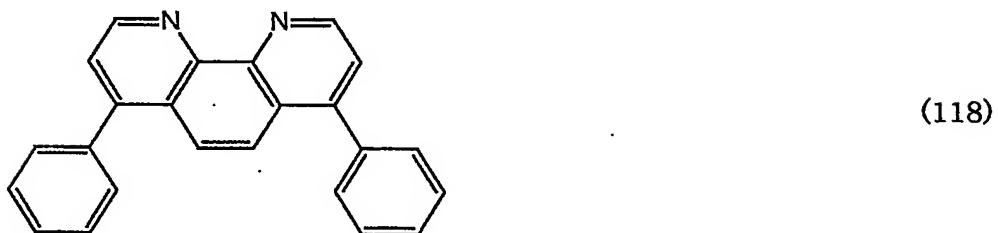


【0072】

更に、電子輸送層6に使用できる電子輸送能力を有する有機材料は、下記式 (118) ~ (126) に示されるフェナントロリン誘導体からも選択され得る。

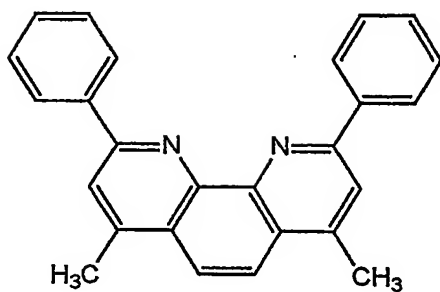
【0073】

【化 3 2】

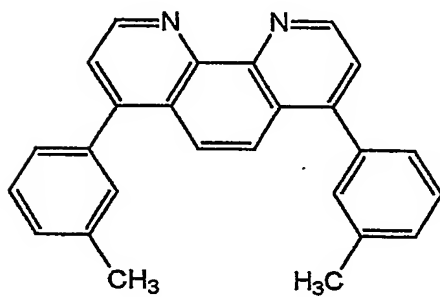


【0074】

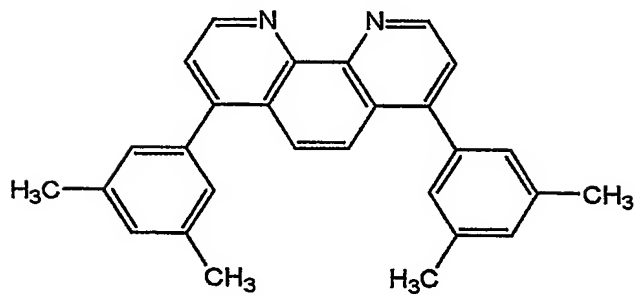
【化 3 3】



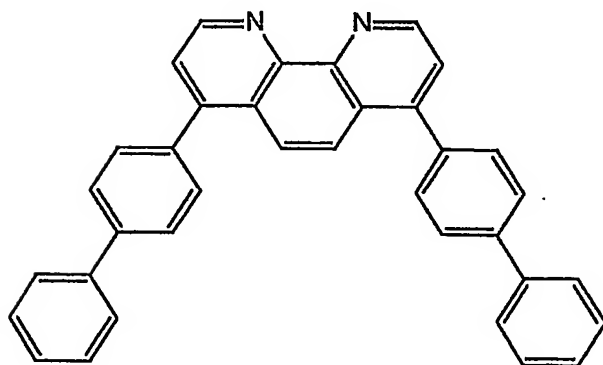
(120)



(121)



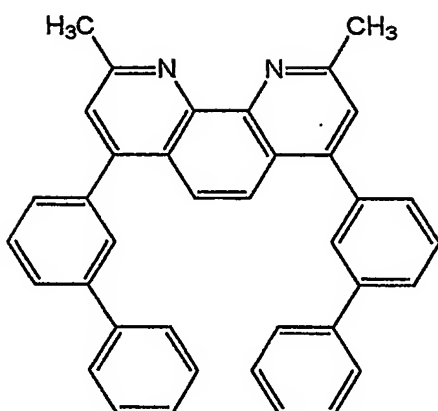
(122)



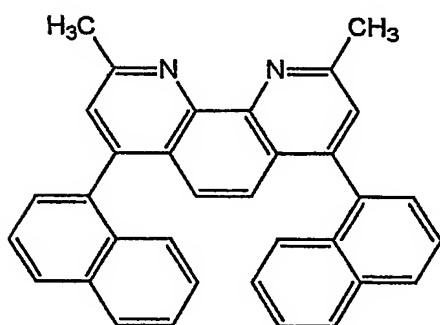
(123)

【0075】

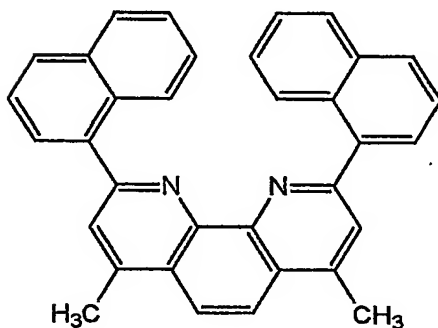
## 【化 3 4】



(124)



(125)



(126)

## 【実施例】

## 【0076】

以下、本発明を実施例に基づき、更に詳細に説明する。

## 【0077】

## 合成例1

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した500ml三口フラスコに、6-プロモ-2-ナフトール26.8g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム4.6g、トルエン100mlを投入し、50℃で攪拌を行った。固体分がほぼ溶解したところで、フェニルボロン酸14.6gをエタノール100mlに溶解した溶液を加え、攪拌を行った。溶液が混ざり合ったところで、炭酸ナトリウム30gの100ml水溶液を投入し、還流温度まで過熱し、1時間過熱攪拌を行った。反応終了後、希塩酸を、水層が弱酸性になるまで加え、有機層を回収し、減圧蒸留により溶



媒を除去した。得られた粗生成物にトルエン50mlを加えて再結晶を行い、濾取した結晶をトルエンにて洗浄、80℃で減圧乾燥を行い、11.9gの6-フェニル-2-ナフトールを得た。HPLCを用いて6-プロモ-2-ナフトールの残留量を調べたところ、未検出であった。

## 【0078】

## 合成例 2

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した500ml三口フラスコに、2-メチル-8-キノリノール（市販品：純度98.0%以上）8.3g、アルミニウムイソプロポキシド10.7g、脱水エタノール290mlを投入し、窒素気流下還流温度まで加熱し、1時間過熱攪拌を行った。反応液を室温まで冷却し、セライト濾過にて不溶分を除去した。母液を攪拌モーターを装着した500ml三口フラスコに移し、室温にて攪拌しながら、2-メチル-8-キノリノール8.3g、合成例1で得た6-フェニル-2-ナフトール11.5gを脱水エタノール75mlに溶解した溶液をゆっくり加え、1時間攪拌した。生じた沈殿を濾取し、エタノール次いでメタノールで洗浄後、70℃にて減圧乾燥を5時間行い、化合物(18) 27.9gを得た。イオンクロマト分析の結果、Brは未検出、即ち検出限界の50ppm未満であり、化合物(18)のフェニル基がBrで置換された一般式(2)で表される化合物(ビス-(2-メチル-8-キノリノラート)(6-プロモ-2-ナフトラート)-アルミニウム-(III))に相当する不純物(以下、BQMAという)は350ppm未満であると推定された。

## 【0079】

## 合成例 3

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した1L三口フラスコに、6-プロモ-2-ナフトール17.9g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム4.6g、トルエン200mlを投入し、室温で攪拌を行った。固体分がほぼ溶解したところで、フェニルボロン酸9.8gをエタノール200mlに溶解した溶液を加え、攪拌を行った。溶液が混ざり合ったところで、炭酸ナトリウム20gの200ml水溶液を投入し、室温のまま1時間攪拌を行った。反応終了後、希塩酸を、水層が弱酸性になるまで加え、有機層を回収し、減圧蒸留により溶媒を除去し、22gの6-フェニル-2-ナフトールを得た。HPLCを用いて6-プロモ-2-ナフトールの残留量を調べたところ、16重量%であった。

## 【0080】

## 合成例 4

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した500ml三口フラスコに、2-メチル-8-キノリノール7.2g、アルミニウムイソプロポキシド9.2g、脱水エタノール270mlを投入し、窒素気流下還流温度まで加熱し、1時間過熱攪拌を行った。反応液を室温まで冷却し、セライト濾過にて不溶分を除去した。母液を攪拌モーターを装着した500ml三口フラスコに移し、室温にて攪拌しながら、2-メチル-8-キノリノール7.2g、合成例3で得た6-フェニル-2-ナフトール9.9gを脱水エタノール50mlに溶解した溶液をゆっくり加え、1時間攪拌した。生じた沈殿を濾取し、エタノール次いでメタノールで洗浄後、70℃にて減圧乾燥を5時間行い、化合物(18) 14gを得た。イオンクロマト分析の結果、Brは(2000)ppmであり、化合物(18)のフェニル基がBrで置換された一般式(2)で表される化合物BQMAは500ppmであると推定された。

## 【0081】

## 合成例 5

合成例2で得られた化合物を更に、昇華精製を行った。昇華精製は、合成例2で得られた化合物2.0gを、ガラス製外筒とガラス製内筒により構成され、加熱部と捕集部を有する昇華精製装置を用いて精製を行った。捕集部は、供給される窒素ガスにより冷却される。真空ポンプにより系内を2.0Torrに減圧し、加熱部温度を360℃として、化合物(18)を捕集部のガラス内壁に捕集した。捕集部に捕集された化合物(18)は1.1gであった。イオンクロマト分析の結果、Brは未検出、即ち検出限界の50ppm未満であり、不純物BQMAは350ppm未満であると推定された。

## 【0082】

## 合成例 6

冷却管、温度計を装着した300mL三口フラスコに、2-メチル-8-キノリノール4.33g、アルミニウムイソプロポキシド5.56g、脱水エタノール160mLを投入し、窒素気流下還流温度まで加熱し、1時間過熱攪拌を行った。反応液を室温まで冷却し、セライト濾過にて不溶分を除去した。母液を300mL三口フラスコに移し、室温にて攪拌しながら、2-メチル-8-キノリノール4.33g、6-プロモ-2-ナフトール6.07gを脱水エタノール30mLに溶解した溶液をゆっくり加え、1時間攪拌した。生じた沈殿を濾取し、エタノール次いでメタノールで洗浄後、70℃にて減圧乾燥を5時間行い、BQMA14gを得た。

#### 【0083】

上記合成例で得た化合物を使用して次のサンプル1～5を調製した。

サンプル1：合成例2で得た化合物(18)

サンプル2：合成例4で得た化合物(18)

サンプル3：合成例5で得た化合物(18)

サンプル4：合成例2で得た化合物(18)に合成例6で得たBQMAを1000ppm配合

サンプル5：合成例2で得た化合物(18)に合成例6で得たBQMAを10000ppm配合

なお、サンプル2、4及び5は、比較のためのサンプルである。

#### 【0084】

##### 実施例1

ITO陽極上に、CuPcを蒸着速度3Å/秒で250Åの厚さに成膜し、正孔注入層を形成した。次に、CuPc正孔注入層上に、NPBを蒸着速度3Å/秒で550Åの厚さに成膜し、正孔輸送層を形成した。次に、NPBの正孔輸送層上に、有機ホスト材料としてサンプル1と、赤色のりん光を発する有機ゲスト材料として上記構造式(127)で示される化合物2,3,78,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine Platinum(II) (以下、PtOEPという)とを異なる蒸着源から475Åの厚さに共蒸着し、発光層を形成した。この時、発光層中の有機ゲスト材料の濃度は7wt%であった。

#### 【0085】

次に、この発光層上に、Alq3を蒸着速度3Å/秒で300Åの厚さに蒸着し、電子輸送層を形成した。更に、Alq3電子輸送層上に電子注入層として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)を蒸着速度0.1Å/秒で10Å蒸着し、その上に陰極としてアルミニウム(Al)を10Å/秒で1000Å積層し、有機EL素子を作成した。

#### 【0086】

##### 実施例2

サンプル1の替わりにサンプル3を用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。

#### 【0087】

##### 比較例6～8

有機ホスト材料にサンプル2、4又は5を用いた以外、上記実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。

#### 【0088】

上記実施例及び比較例で得られた有機EL素子について、7mA/cm<sup>2</sup>で駆動した場合に輝度が50%減衰するのに要した時間を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0089】

【表 1】

	サンプル	50%減衰時間 (時間)
実施例 1	1	2000
実施例 2	3	3150
比較例 1	2	1200
比較例 2	4	145
比較例 3	5	5

## 【0090】

表 1 から、不純物 BQMA の含有量と、発光の減衰とが極めて強い関係を有しており、この不純物の含有量が 350ppm 以下の範囲において、発光減衰率が著しく改善されることが伺える。

## 【0091】

## 実施例 3

ITO 陽極上に、CuPc を蒸着速度  $3 \text{ \AA}/\text{秒}$  で  $250 \text{ \AA}$  の厚さに成膜し、正孔注入層を形成した。次に、CuPc 正孔注入層上に、NPB を蒸着速度  $3 \text{ \AA}/\text{秒}$  で  $550 \text{ \AA}$  の厚さに成膜し、正孔輸送層を形成した。次に、NPB の正孔輸送層上に、有機ホスト材料としてサンプル 1 と、赤色のりん光を発する有機ゲスト材料として PtOEP とを、異なる蒸着源から  $475 \text{ \AA}$  の厚さに共蒸着し、発光層を形成した。この時、発光層中の PtOEP の濃度は 7wt% であった。

## 【0092】

次に、この混合発光層上に、Alq3 を蒸着速度  $3 \text{ \AA}/\text{秒}$  で  $300 \text{ \AA}$  の厚さに蒸着し、電子輸送層を形成した。更に、Alq3 電子輸送層上に電子注入層として酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) を蒸着速度  $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$  で  $10 \text{ \AA}$  蒸着し、その上に陰極としてアルミニウム (Al) を  $10 \text{ \AA}/\text{秒}$  で  $100 \text{ \AA}$  積層し、有機 EL 素子を作成した。

## 【0093】

## 比較例 4～6

発光層の有機ホスト材料にサンプル 2、4 又は 5 を用いた以外、上記実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

## 【0094】

上記実施例及び比較例の有機 EL 素子を  $5.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で駆動した場合に輝度が 50% 減衰するのに要した時間を測定した。その結果を表 2 に示す。

## 【0095】

【表 2】

	サンプル	50%減衰時間 (時間)
実施例 3	1	50000
比較例 4	2	150
比較例 5	4	18
比較例 6	5	1

## 【 0 0 9 6 】

表 1 から、不純物BQMAの含有量と、発光の減衰とが極めて強い関係を有しており、この不純物の含有量が500ppm以下の範囲において、発光減衰率が著しく改善されることが伺える。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 9 7 】

【図 1】 本発明による有機EL素子の一例を示す構造図。

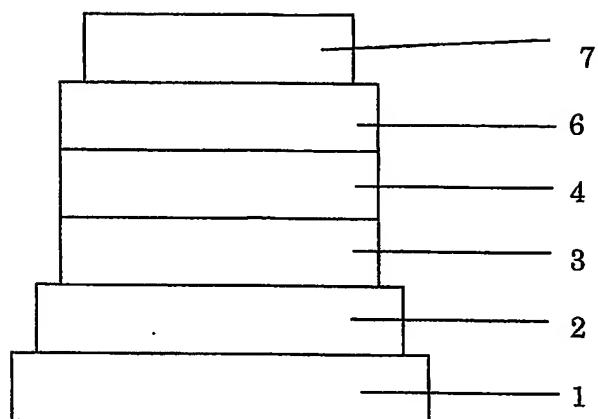
## 【符号の説明】

## 【 0 0 9 8 】

1；ガラス基板、2；透明電極（陽極）、3；有機正孔輸送層、4；有機発光層、6；電子輸送層、7；金属電極（陰極）

【書類名】 図面

【図 1】



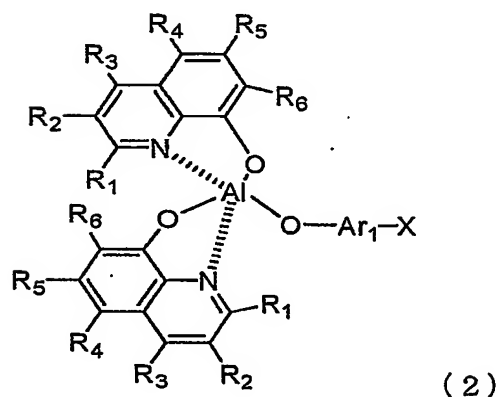
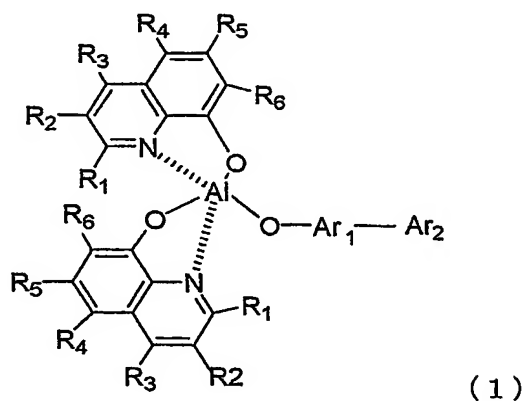
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 長時間の駆動による発光強度の劣化が少なく、耐久性に優れた有機EL素子を与える発光層材料として適する有機EL用材料を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体において、不純物として一般式(2)で表される化合物の量が350wtppm以下である有機EL材料用のアルミニウムキレート錯体。

## 【化1】



(式(1)及び(2)において、Ar<sub>1</sub>は1～2環のアリーレン基であり、Ar<sub>2</sub>は1～2環のアリール基であり、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>に含まれる芳香族環の合計数は2～3環であり、これらの芳香族環は相互に縮合していてもよい。R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は水素又は炭素数1～8の炭化水素基を示す)

【選択図】 図1

特願 2003-289309

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000006644]

1. 変更年月日

1999年 8月17日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

氏名

新日鐵化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 8 9 3 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 0 1 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区目黒 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

パイオニア株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**